

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

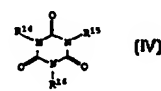
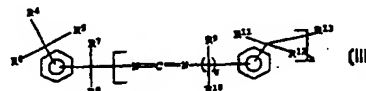
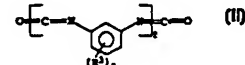
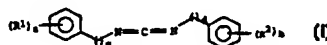
(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08K 5/00, C08L 79/00 // (C08K 5/00, 5:29, 5:49, 5:3492)	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/66658 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. November 2000 (09.11.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/03810 (22) Internationales Anmeldedatum: 27. April 2000 (27.04.00) (30) Prioritätsdaten: 199 20 276.1 4. Mai 1999 (04.05.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KLATT, Martin [DE/DE]; Beethovenstr. 5, D-68165 Mannheim (DE). NAM, Michael [DE/DE]; Hardenbergstr. 26a, D-80992 München (DE). HÄBERLE, Karl [DE/DE]; Allerheiligenstr. 15, D-67346 Speyer (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	

(54) Title: THERMOPLASTIC MOULDING MATERIALS

(54) Bezeichnung: THERMOPLASTISCHE FORMMASSEN

(57) Abstract

The invention relates to thermoplastic moulding materials containing A) between 10 and 99 % by weight of at least one thermoplastic polymer, B) between 1 and 50 % by weight of a mixture consisting of b₁) at least one phosphorous compound and b₂) at least one stabiliser compound of the general formulas (I) to (IV). In formula (I), R¹ and R² represent, independently of one another, a hydrogen radical, a C₁ to C₁₀ alkyl radical, a C₆ to C₁₂ aryl radical, a C₇ to C₁₃ aralkyl radical, or a C₇ to C₁₃ alkylaryl radical, a, b independently of one another, have the values 1 to 5, c, d independently of one another, have the values 0 to 10. In formula (II), R³ represents a hydrogen radical, a C₁ to C₁₀ alkyl radical, a C₆ to C₁₂ aryl radical, a C₇ to C₁₃ aralkyl radical, a C₇ to C₁₃ alkylaryl radical, e has the value 1 to 4, f has the value 1 to 100. In formula (III), R⁴ and R¹³ independently of one another, represent NCO or NHCOOR', whereby R' represents an alkyl polyetherglycol or an alcohol containing between 1 and 20 C-atoms, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹² independently of one another, represent a hydrogen radical, a C₁ to C₁₀ alkyl radical, a C₆ to C₁₂ aryl radical, a C₇ to C₁₃ aralkyl radical, a C₇ to C₁₃ alkylaryl radical, g indicates 0 to 5, h indicates 1 to 100. In formula (IV) R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ independently of one another, represent a hydrogen radical or a radical (a), whereby R¹⁷ represents a hydrogen radical, a C₁ to C₁₀ alkyl radical, a C₆ to C₁₂ aryl radical, a C₇ to C₁₃ aralkyl radical, a C₇ to C₁₃ alkylaryl radical, or (CH₂)₁-N=C=O, whereby 1 indicates 1 to 20, i indicates 2 to 8, j indicates 1 to i-k, k indicates 0 to i-j, whereby j + k ≤ i, or at least two of these groups. Said thermoplastic moulding materials also contain C) between 0 and 40 % by weight of a flame-retardant which is different from b₁); and D) between 0 and 70 % by weight of additives. The weight percentages of components A) to D) always correspond to 100 %.



(57) Zusammenfassung

Thermoplastische Formmassen enthaltend A) 10 bis 99 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polymeren, B) 1 bis 50 Gew.-% einer Mischung aus b₁) mindestens einer Phosphorverbindung und b₂) mindestens einer Stabilisatorverbindung der allgemeinen Formeln (I) bis (IV); (I), wobei R¹, R² unabhängig voneinander einen Wasserstoff-, C₁- bis C₁₀-Alkyl-, C₆- bis C₁₂-Aryl-, C₇- bis C₁₃-Aralkyl-, C₇- bis C₁₃-Alkylarylrest, a, b unabhängig voneinander 1 bis 5, c, d unabhängig voneinander 0 bis 10; (II), wobei R³ einen Wasserstoff-, C₁- bis C₁₀-Alkyl-, C₆- bis C₁₂-Aryl-, C₇- bis C₁₃-Aralkyl-, C₇- bis C₁₃-Alkylarylrest, e 1 bis 4, f 1 bis 100; (III), wobei R⁴, R¹³ unabhängig voneinander NCO oder NHCOOR', wobei R' ein Alkylpolyetherglycol oder ein Alkohol mit 1 bis 20 C-Atomen bedeutet, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹² unabhängig voneinander einen Wasserstoff-, C₁- bis C₁₀-Alkyl-, C₆- bis C₁₂-Aryl-, C₇- bis C₁₃-Aralkyl-, C₇- bis C₁₃-Alkylarylrest, g 0 bis 5, h 1 bis 100; (IV), wobei R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ unabhängig voneinander einen Wasserstoffrest oder (a), wobei R¹⁷ einen Wasserstoff-, C₁- bis C₁₀-Alkyl-, C₆- bis C₁₂-Aryl-, C₇- bis C₁₃-Aralkyl-, C₇- bis C₁₃-Alkylarylrest, oder (CH₂)₁-N=C=O, wobei l 1 bis 20, i 2 bis 8, j 1 bis i-k, k 0 bis i-j, wobei j + k ≤ i, oder mindestens zwei davon bedeuten, C) 0 bis 40 Gew.-% eines Flammenschutzmittels, verschieden von b₁), D) 0 bis 70 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe, wobei die Gewichtsprocente der Komponenten A) bis D) stets 100 % ergeben.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Thermoplastische Formmassen

Beschreibung

5

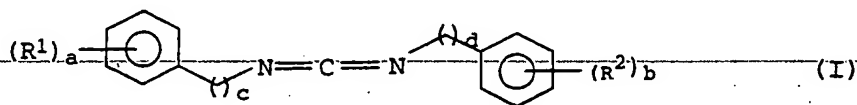
Die Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen enthaltend

A) 10 bis 99 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polymeren

10 B) 1 bis 50 Gew.-% einer Mischung aus

b₁) mindestens einer Phosphorverbindung und15 b₂) mindestens einer Stabilisatorverbindung der allgemeinen Formeln I bis IV

20



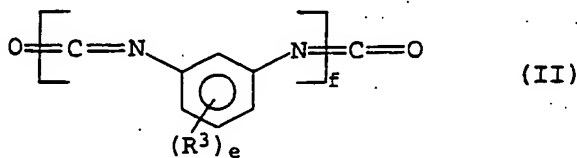
wobei

25 R¹, R² unabhängig voneinander einen Wasserstoff-, C₁- bis C₁₀-Alkyl-, C₆- bis C₁₂-Aryl-, C₇- bis C₁₃-Aralkyl-, C₇- bis C₁₃-Alkylarylrest,

a, b unabhängig voneinander 1 bis 5,

30 c, d unabhängig voneinander 0 bis 10;

35



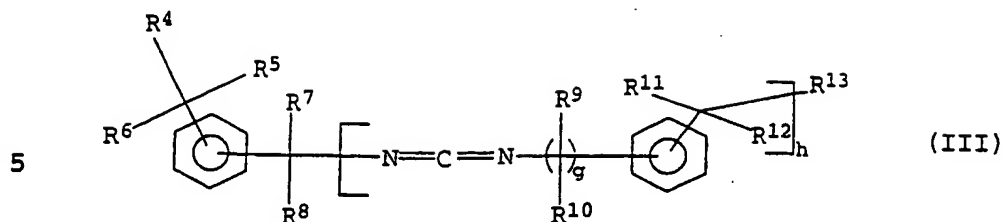
wobei

40 R³ einen Wasserstoff-, C₁- bis C₁₀-Alkyl-, C₆- bis C₁₂-Aryl-, C₇- bis C₁₃-Aralkyl-, C₇- bis C₁₃-Alkylarylrest,

45 e 1 bis 4,

f 1 bis 100;

2



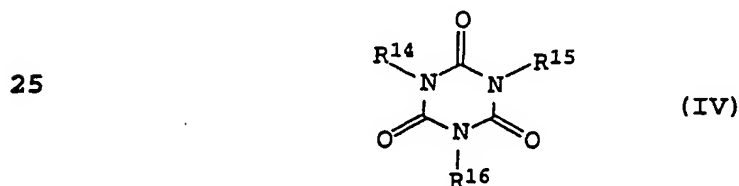
wobei

10 R^4, R^{13} unabhängig voneinander NCO oder $NHCOOR'$, wobei R' ein Alkylpolyetherglycol oder einen Alkohol mit 1 bis 20 C-Atomen bedeutet,

15 $R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}$ unabhängig voneinander einen Wasserstoff-, C_1 - bis C_{10} -Alkyl-, C_6 - bis C_{12} -Aryl-, C_7 - bis C_{13} -Aralkyl-, C_7 - bis C_{13} -Alkylarylrest,

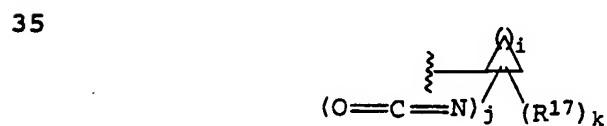
20 g 0 bis 5

h 1 bis 100;



30 wobei

R^{14}, R^{15}, R^{16} unabhängig voneinander einen Wasserstoffrest oder



40 wobei R^{17} einen Wasserstoff-, C_1 - bis C_{10} -Alkyl-, C_6 - bis C_{12} -Aryl-, C_7 - bis C_{13} -Aralkyl-, C_7 - bis C_{13} -Alkylarylrest,

oder

45

$(CH_2)_1-N=C=O$, wobei l 1 bis 20;

3

- i 2 bis 8,
- j 1 bis i-k,
- 5 k 0 bis i-j, wobei $j + k \leq i$, oder mindestens zwei davon

bedeuten.

10 C) 0 bis 40 Gew.-% eines Flammenschutzmittels, verschieden wie b₁)

D) 0 bis 70 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe, wobei die Gewichtsprozente der Komponenten A) bis D) stets 100 % ergeben.

15 Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern sowie die hierbei erhältlichen Formkörper.

Es besteht ein zunehmendes Marktinteresse für halogenfrei flammgeschützte Thermoplaste, insbesondere Polyester. Wesentliche Anforderungen an das Flammenschutzmittel sind: helle Eigenfarbe, ausreichende Temperaturstabilität für die Einarbeitung in Thermoplaste, sowie dessen Wirksamkeit in verstärktem und unverstärktem Polymer (sog. Dochteffekt bei Glasfasern).

25

Neben den halogenhaltigen Systemen kommen in Thermoplasten im Prinzip vier halogenfreie FR-Systeme zum Einsatz:

- Anorganische Flammenschutzmittel, die um Wirksamkeit zu zeigen, in hohen Mengen eingesetzt werden müssen.

30

- Stickstoffhaltige FR-Systeme, wie Melamincyanurat, das eine eingeschränkte Wirksamkeit in Thermoplasten z.B. Polyamid zeigt. In verstärktem Polyamid ist es nur in Verbindung mit verkürzten Glasfasern wirksam. In Polyestern ist Melamincyanurat allein nicht wirksam.

35

- Phosphorhaltige FR-Systeme, die in Polyestern allgemein nicht besonders wirksam sind.

40

- Phosphor/Stickstoff-haltige FR-Systeme, wie z.B. Ammoniumpolyphosphate oder Melaminphosphate, die für Thermoplaste, die bei Temperaturen über 200°C verarbeitet werden, keine ausreichende Thermostabilität besitzen.

45

Aus der JP-A 03/281 652 sind Polyalkylenterephthalate bekannt, welche Melamincyanurat und Glasfasern enthalten sowie ein phosphorhaltiges Flammenschutzmittel. Diese Formmassen enthalten Derivate der Phosphorsäure wie Phosphorsäureester (Wertigkeits-
5 stufe +5), welche bei thermischer Belastung zum "Ausblühen" neigen.

Diese Nachteile zeigen sich auch für die Kombination von Melamincyanurat (MC) mit Resorcinol-bis-(diphenylphosphat), welche aus
10 der JP-A 05/070 671 bekannt ist. Weiterhin zeigen diese Formmassen bei der Verarbeitung hohe Phenolwerte und nicht ausreichende mechanische Eigenschaften.

Aus der JP-A 09/157 503 sind Polyesterformmassen mit MC,
15 Phosphorverbindungen und Schmiermitteln bekannt, welche weniger als 10 % Verstärkungsmittel enthalten. Flammschutz- und mechanische Eigenschaften derartiger Formmassen sind verbesserungsbedürftig ebenso wie Migration und Phenolbildung bei der Verarbeitung.

20 Aus der EP-A 699 708 und BE-A 875 530 sind Phosphinsäuresalze als Flammenschutzmittel für Polyester bekannt.

In der WO 97/05705 werden Kombinationen aus MC mit phosphor-
25 haltigen Verbindungen und Schmiermitteln für Polyester offenbart.

Aus der EP-A 628 541 und WO-A 96/17011 sind Carbodiimide als Hydrolysestabilisatoren für Thermoplaste bekannt.

30 Insbesondere bei elektronischen Bauteilen sind bei phosphorhaltigen flammgeschützten Thermoplasten die Stabilitäten bei hohen Dauergebrauchstemperaturen (gegen trockene Wärme) noch verbesserungswürdig. Gleichzeitig zeigen derartige Flammenschutzmittel eine erhöhte Korrosionsneigung bei Kontakt mit Metallteilen, so
35 daß sowohl Ausblühen oder Spaltprodukte der Flammenschutzmittel zu Kurzschlüssen bei derartigen Bauteilen führen.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, halogenfreie flammgeschützte Thermoplaste zur Verfügung zu stellen,
40 len, die eine verbesserte Stabilität bei hohen Dauergebrauchstemperaturen zeigen und den Abbau der Polymermatrix bei trockener, warmer Umgebung reduzieren. Gleichzeitig sollten Ausblühen und Korrosionsneigung der Flammenschutzmittel minimiert werden.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Formmassen gefunden. Be-
45 vorzugte Ausführungsformen sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

5

Als Komponente A) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 10 bis 99, vorzugsweise 20 bis 95 und insbesondere 30 bis 80 Gew.-% eines thermoplastischen Polymeren.

- 5 Grundsätzlich zeigt sich der vorteilhafte Effekt bei den erfindungsgemäßen Formmassen bei Thermoplasten jeglicher Art. Eine Aufzählung geeigneter Thermoplaste findet sich beispielsweise im Kunststoff-Taschenbuch (Hrsg. Saechtling), Auflage 1989, wo auch Bezugsquellen genannt sind. Verfahren zur Herstellung
10 solcher thermoplastischer Kunststoffe sind dem Fachmann an sich bekannt. Nachstehend seien einige bevorzugte Kunststoffarten etwas näher erläutert.

1. Polycarbonate und Polyester

15

Allgemein werden Polyester auf Basis von aromatischen Dicarbonsäuren und einer aliphatischen oder aromatischen Dihydroxyverbindung verwendet.

- 20 Eine erste Gruppe bevorzugter Polyester sind Polyalkylenterephthalate mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkoholteil.

Derartige Polyalkylenterephthalate sind an sich bekannt und in der Literatur beschrieben. Sie enthalten einen aromatischen Ring
25 in der Hauptkette, der von der aromatischen Dicarbonsäure stammt. Der aromatische Ring kann auch substituiert sein, z.B. durch Halogen wie Chlor und Brom oder durch C₁-C₄-Alkylgruppen wie Methyl-, Ethyl-, i- bzw. n-Propyl- und n-, i- bzw. t-Butylgruppen.

30

Diese Polyalkylenterephthalate können durch Umsetzung von aromatischen Dicarbonsäuren, deren Estern oder anderen esterbildenden Derivaten mit aliphatischen Dihydroxyverbindungen in an sich bekannter Weise hergestellt werden.

35

- Als bevorzugte Dicarbonsäuren sind 2,6-Naphthalindicarbonsäure, Terephthalsäure und Isophthalsäure oder deren Mischungen zu nennen. Bis zu 30 mol-%, vorzugsweise nicht mehr als 10 mol-% der aromatischen Dicarbonsäuren können durch aliphatische oder cyclo-
40 aliphatische Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäuren und Cyclohexandicarbonsäuren ersetzt werden.

Von den aliphatischen Dihydroxyverbindungen werden Diole mit 2
45 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1,2-Ethandiol, 1,3-Propan-
diol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Hexandiol, 1,4-Cyclo-

hexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol und Neopentylglykol oder deren Mischungen bevorzugt.

Als besonders bevorzugte Polyester (A) sind Polyalkylenterephthalate, die sich von Alkandiolen mit 2 bis 6 C-Atomen ableiten, zu nennen. Von diesen werden insbesondere Polyethylenterephthalat, Polypropylenterephthalat und Polybutylenterephthalat oder deren Mischungen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind PET und/oder PBT, welche bis zu 1 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 0,75 Gew.-% 1,6-Hexandiol und/oder 5-Methyl-1,5-Pentandiol als weitere Monomereinheiten enthalten.

Die Viskositätszahl der Polyester (A) liegt im allgemeinen im Bereich von 50 bis 220, vorzugsweise von 80 bis 160 (gemessen in einer 0,5 gew.-%igen Lösung in einem Phenol/o-Dichlorbenzolgemisch (Gew.-Verh. 1:1 bei 25°C) gemäß ISO 1628.

Insbesondere bevorzugt sind Polyester, deren Carboxylendgruppengehalt bis zu 100 mval/kg, bevorzugt bis zu 50 mval/kg und insbesondere bis zu 40 mval/kg Polyester beträgt. Derartige Polyester können beispielsweise nach dem Verfahren der DE-A 44 01 055 hergestellt werden. Der Carboxylendgruppengehalt wird üblicherweise durch Titrationsverfahren (z.B. Potentiometrie) bestimmt.

Insbesondere bevorzugte Formmassen enthalten als Komponente A) eine Mischung aus Polyethylenterephthalat (PET) und Polyalkylenterephthalaten mit 3 bis 10 C-Atomen im Alkoholteil, insbesondere Polybutylenterephthalat (PBT). Der Anteil des Polyethylenterephthalates beträgt vorzugsweise in der Mischung bis zu 50, insbesondere 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% A).

Derartige erfindungsgemäße Formmassen zeigen sehr gute Flamm-
schutzeigenschaften und bessere mechanische Eigenschaften.

Weiterhin ist es vorteilhaft PET Rezyklate (auch scrap-PET genannt) in Mischung mit Polyalkylenterephthalaten wie PBT einzusetzen.

Unter Rezyklaten versteht man im allgemeinen:

40

- 1) sog. Post Industrial Rezyklat: hierbei handelt es sich um Produktionsabfälle bei der Polykondensation oder bei der Verarbeitung z.B. Angüsse bei der Spritzgußverarbeitung, Anfahrware bei der Spritzgußverarbeitung oder Extrusion oder Randabschnitte von extrudierten Platten oder Folien.

45

- 2) Post Consumer Rezyklat: hierbei handelt es sich um Kunststoffartikel, die nach der Nutzung durch den Endverbraucher gesammelt und aufbereitet werden. Der mengenmäßig bei weitem dominierende Artikel sind blasgeformte PET Flaschen für Mineralwasser, Softdrinks und Säfte.

Beide Arten von Rezyklat können entweder als Mahlgut oder in Form von Granulat vorliegen. Im letzteren Fall werden die Rohrezyklate nach der Auftrennung und Reinigung in einem Extruder aufgeschmolzen und granuliert. Hierdurch wird meist das Handling, die Rieselfähigkeit und die Dosierbarkeit für weitere Verarbeitungsschritte erleichtert.

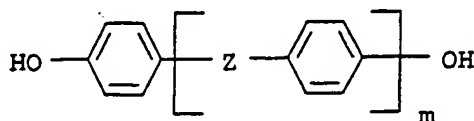
Sowohl granulierten als auch als Mahlgut vorliegende Rezyklate können zum Einsatz kommen, wobei die maximale Kantenlänge 6 mm, vorzugsweise kleiner 5 mm betragen sollte.

Aufgrund der hydrolytischen Spaltung von Polyestern bei der Verarbeitung (durch Feuchtigkeitsspuren) empfiehlt es sich, das Rezyklat vorzutrocknen. Der Restfeuchtegehalt nach der Trocknung beträgt vorzugsweise 0,01 bis 0,7, insbesondere 0,2 bis 0,6 %.

Als weitere Gruppe sind voll aromatische Polyester zu nennen, die sich von aromatischen Dicarbonsäuren und aromatischen Dihydroxyverbindungen ableiten.

Als aromatische Dicarbonsäuren eignen sich die bereits bei den Polyalkylenterephthalaten beschriebenen Verbindungen. Bevorzugt werden Mischungen aus 5 bis 100 mol-% Isophthalsäure und 0 bis 95 mol-% Terephthalsäure, insbesondere Mischungen von etwa 80 % Terephthalsäure mit 20 % Isophthalsäure bis etwa äquivalente Mischungen dieser beiden Säuren verwendet.

Die aromatischen Dihydroxyverbindungen haben vorzugsweise die allgemeine Formel



40

in der Z eine Alkylen- oder Cycloalkylengruppe mit bis zu 8 C-Atomen, eine Arylengruppe mit bis zu 12 C-Atomen, eine Carbonylgruppe, eine Sulfonylgruppe, ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder eine chemische Bindung darstellt und in der m den Wert 0 bis 2 hat. Die Verbindungen I können an den Phenylengruppen auch

C₁-C₆-Alkyl- oder Alkoxygruppen und Fluor, Chlor oder Brom als Substituenten tragen.

Als Stammkörper dieser Verbindungen seinen beispielsweise

5

- Dihydroxydiphenyl,
- Di-(hydroxyphenyl)alkan,
- Di-(hydroxyphenyl)cycloalkan,
- Di-(hydroxyphenyl)sulfid,
- 10 Di-(hydroxyphenyl)ether,
- Di-(hydroxyphenyl)keton,
- di-(hydroxyphenyl)sulfoxid,
- α,α' -Di-(hydroxyphenyl)-dialkylbenzol,
- Di-(hydroxyphenyl)sulfon, Di-(hydroxybenzoyl)benzol
- 15 Resorcin und
- Hydrochinon sowie deren kernalkylierte oder kernhalogenierte Derivate genannt.

Von diesen werden

20

- 4,4'-Dihydroxydiphenyl,
- 2,4-Di-(4'-hydroxyphenyl)-2-methylbutan
- α,α' -Di-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol,
- 2,2-Di(3'-methyl-4'-hydroxyphenyl)propan und
- 25 2,2-Di-(3'-chlor-4'-hydroxyphenyl)propan,

sowie insbesondere

- 2,2-Di-(4'-hydroxyphenyl)propan
- 30 2,2-Di(3',5'-dichlordihydroxyphenyl)propan,
- 1,1-Di-(4'-hydroxyphenyl)cyclohexan,
- 3,4'-Dihydroxybenzophenon,
- 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und
- 2,2-Di(3',5'-dimethyl-4'-hydroxyphenyl)propan

35

oder deren Mischungen bevorzugt.

- Selbstverständlich kann man auch Mischungen von Polyalkylen-terephthalaten und vollaromatischen Polyestern einsetzen. Diese
- 40 enthalten im allgemeinen 20 bis 98 Gew.-% des Polyalkylenterephthalates und 2 bis 80 Gew.-% des vollaromatischen Polyesters.

- Unter Polyestern im Sinne der vorliegenden Erfindung sollen auch Polycarbonate verstanden werden, die durch Polymerisation von
- 45 aromatischen Dihydroxyverbindungen, insbesondere Bis-(4-hydroxyphenyl)2,2-propan (Bisphenol A) oder dessen Derivaten, z.B. mit Phosgen erhältlich sind. Entsprechende Produkte sind an sich be-

kannt und in der Literatur beschrieben sowie größtenteils auch im Handel erhältlich. Die Menge der Polycarbonate beträgt bis zu 90 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%, insbesondere 10 bis 30 Gew.-% bezogen auf 100 Gew.-% der Komponente (A).

5

Selbstverständlich können auch Polyesterblockcopolymeren wie Copolyetherester verwendet werden. Derartige Produkte sind an sich bekannt und in der Literatur, z.B. in der US-A 3 651 014, beschrieben. Auch im Handel sind entsprechende Produkte erhältlich, z.B. Hytrel® (DuPont).

2. Vinylaromatische Polymere

Das Molekulargewicht dieser an sich bekannten und im Handel erhältlichen Polymeren liegt im allgemeinen im Bereich von 1.500 bis 2.000.000, vorzugsweise im Bereich von 70.000 bis 1.000.000.

Nur stellvertretend seien hier vinylaromatische Polymere aus Styrol, Chlorstyrol, α -Methylstyrol und p-Methylstyrol genannt; in untergeordneten Anteilen (vorzugsweise nicht mehr als 20, insbesondere nicht mehr als 8 Gew.-%), können auch Comonomere wie (Meth)acrylnitril oder (Meth)acrylsäureester am Aufbau beteiligt sein. Besonders bevorzugte vinylaromatische Polymere sind Polystyrol und schlagzäh modifiziertes Polystyrol. Es versteht sich, daß auch Mischungen dieser Polymeren eingesetzt werden können. Die Herstellung erfolgt vorzugsweise nach dem in der EP-A-302 485 beschriebenen Verfahren.

Bevorzugte ASA-Polymerisate sind aufgebaut aus einer Weich- oder Kautschukphase aus einem Pfropfpolymerisat aus:

A₁ 50 bis 90 Gew.-% einer Pfropfgrundlage auf Basis von

A₁₁ 95 bis 99,9 Gew.-% eines C₂-C₁₀-Alkylacrylats und

35

A₁₂ 0,1 bis 5 Gew.-% eines difunktionellen Monomeren mit zwei olefinischen, nicht konjugierten Doppelbindungen, und

A₂ 10 bis 50 Gew.-% einer Pfropfaufgabe aus

40

A₂₁ 20 bis 50 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I oder deren Mischungen, und

A₂₂ 10 bis 80 Gew.-% Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylsäureestern oder Methacrylsäureestern oder deren Mischungen,

45

10

in Mischung mit einer Hartmatrix auf Basis eines SAN-Copolymeren A₃) aus:

- 5 A₃₁ 50 bis 90, vorzugsweise 55 bis 90 und insbesondere 65 bis 85 Gew.-% Styrol und/oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I und
- A₃₂ 10 bis 50, vorzugsweise 10 bis 45 und insbesondere 15 bis 35 Gew.-% Acrylnitril und/oder Methacrylnitril.

10

Bei der Komponente A₁) handelt es sich um ein Elastomeres, welches eine Glasübergangstemperatur von unter -20, insbesondere unter -30°C aufweist.

- 15 Für die Herstellung des Elastomeren werden als Hauptmonomere A₁₁) Ester der Acrylsäure mit 2 bis 10 C-Atomen, insbesondere 4 bis 8 C-Atomen eingesetzt. Als besonders bevorzugte Monomere seien hier tert.-, iso- und n-Butylacrylat sowie 2-Ethylhexylacrylat genannt, von denen die beiden letztgenannten besonders bevorzugt
- 20 werden.

- Neben diesen Estern der Acrylsäure werden 0,1 bis 5, insbesondere 1 bis 4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht A₁₁ + A₁₂ eines polyfunktionellen Monomeren mit mindestens zwei olefinischen,
- 25 nicht konjugierten Doppelbindungen eingesetzt. Von diesen werden difunktionelle Verbindungen, d.h. mit zwei nicht konjugierten Doppelbindungen bevorzugt verwendet. Beispielsweise seien hier Divinylbenzol, Diallylfumarat, Diallylphthalat, Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Tricyclodecenylacrylat und Dihydrodicyclo-
- 30 pentadienylacrylat genannt, von denen die beiden letzten besonders bevorzugt werden.

- Verfahren zur Herstellung der Pfropfgrundlage A₁ sind an sich bekannt und z.B. in der DE-B 1 260 135 beschrieben. Entsprechende
- 35 Produkte sind auch kommerziell im Handel erhältlich.

Als besonders vorteilhaft hat sich in einigen Fällen die Herstellung durch Emulsionspolymerisation erwiesen.

- 40 Die genauen Polymerisationsbedingungen, insbesondere Art, Dosierung und Menge des Emulgators werden vorzugsweise so gewählt, daß der Latex des Acrylsäureesters, der zumindest teilweise vernetzt ist, eine mittlere Teilchengröße (Gewichtsmittel d₅₀) im Bereich von etwa 200 bis 700, insbesondere von 250 bis 600 nm aufweist.
- 45 Vorzugsweise hat der Latex eine enge Teilchengrößenverteilung, d.h. der Quotient

11

$$Q = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}}$$

5 ist vorzugsweise kleiner als 0,5, insbesondere kleiner als 0,35.

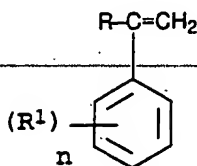
Der Anteil der Pfropfgrundlage A_1 am Pfropfpolymerisat A_1+A_2 beträgt 50 bis 90, vorzugsweise 55 bis 85 und insbesondere 60 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von A_1+A_2 .

10

Auf die Pfropfgrundlage A_1 ist eine Pfropfhülle A_2 aufgefropft, die durch Copolymerisation von

A_{21} 20 bis 90, vorzugsweise 30 bis 90 und insbesondere 30 bis 80 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel

20



wobei R-Alkylreste mit 1 bis 8 C-Atomen, Wasserstoffatome oder Halogenatome und R^1 Alkylreste mit 1 bis 8 C-Atomen oder Halogenatome darstellen und n den Wert 0, 1, 2 oder 3 hat, und

A_{22} 10 bis 80, vorzugsweise 10 bis 70 und insbesondere 20 bis 70 Gew.-% Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylsäureestern oder Methacrylsäureestern oder deren Mischungen erhältlich ist.

Beispiele für substituierte Styrole sind α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol und p-Chlor- α -Methylstyrol, wovon Styrol und α -Methylstyrol bevorzugt werden.

35

Bevorzugte Acryl- bzw. Methacrylsäureester sind solche, deren Homopolymere bzw. Copolymerisate mit den anderen Monomeren der Komponente A_{22} Glasübergangstemperaturen von mehr als 20°C aufweisen; prinzipiell können jedoch auch andere Acrylsäureester eingesetzt werden, vorzugsweise in solchen Mengen, so daß sich insgesamt für die Komponente A_2 eine Glasübergangstemperatur T_g oberhalb 20°C ergibt.

Besonders bevorzugt werden Ester der Acryl- oder Methacrylsäure mit C_1 - C_8 -Alkoholen und Epoxygruppen enthaltende Ester wie Glycidylacrylat bzw. Glycidylmethacrylat. Als ganz besonders bevorzugte Beispiele seien Methylmethacrylat, t-Butylmethacrylat,

12

Glycidylmethacrylat und n-Butylacrylat genannt, wobei letzterer aufgrund seiner Eigenschaft, Polymerisate mit sehr niedriger T_g zu bilden, vorzugsweise in nicht zu hohem Anteil eingesetzt wird.

- 5 Die Pfropfhülle A_2) kann in einem oder in mehreren, z.B. zwei oder drei, Verfahrensschritten hergestellt werden, die Bruttozusammensetzung bleibt davon unberührt.

Vorzugsweise wird die Pfropfhülle in Emulsion hergestellt, wie
10 dies z.B. in der DE-PS 12 60 135, DE-OS 32 27 555,
DE-OS 31 49 357 und DE-OS 34 14 118 beschrieben ist.

Je nach den gewählten Bedingungen entsteht bei der Pfropfmischpolymerisation ein bestimmter Anteil an freien Copolymerisaten
15 von Styrol bzw. substituierten Styrolderivaten und (Meth)Acrylnitril bzw. (Meth)Acrylsäureestern.

Das Pfropfmischpolymerisat $A_1 + A_2$ weist im allgemeinen eine mittlere Teilchengröße von 100 bis 1.000 nm, im besonderen von
20 200 bis 700 nm, (d_{50} -Gewichtsmittelwert) auf. Die Bedingungen bei der Herstellung des Elastomeren D_1) und bei der Pfropfung werden daher vorzugsweise so gewählt, daß Teilchengrößen in diesem Bereich resultieren. Maßnahmen hierzu sind bekannt und z.B. in der DE-PS 1 260 135 und der DE-OS 28 26 925 sowie in Journal
25 of Applied Polymer Science, Vol. 9 (1965), S. 2929 bis 2938 beschrieben. Die Teilchenvergrößerung des Latex des Elastomeren kann z.B. mittels Agglomeration bewerkstelligt werden.

Zum Pfropfpolymerisat ($A_1 + A_2$) zählen im Rahmen dieser Erfindung
30 auch die bei der Pfropfmischpolymerisation zur Herstellung der Komponente A_2) entstehenden freien, nicht gepfropften Homo- und Copolymerisate.

Nachstehend seien einige bevorzugte Pfropfpolymerisate angeführt:
35

- 1: 60 Gew.-% Pfropfgrundlage A_1 aus
 - A_{11} 98 Gew.-% n-Butylacrylat und
 - A_{12} 2 Gew.-% Dihydrodicyclopentadienylacrylat und
- 40 A_2 40 Gew.-% Pfropfhülle A_2 aus
 - A_{21} 75 Gew.-% Styrol und
 - A_{22} 25 Gew.-% Acrylnitril
- 2: Pfropfgrundlage wie bei 1 mit 5 Gew.-% einer ersten Pfropfhülle aus Styrol
45 und
 - 35 Gew.-% einer zweiten Pfropfstufe aus
 - A_{21} 75 Gew.-% Styrol und

13

A₂₂ 25 Gew.-% Acrylnitril

- 3: Pfropfgrundlage wie bei 1 mit 13 Gew.-% einer ersten Pfropfstufe aus Styrol und 27 Gew.-% einer zweiten Pfropfstufe aus
5 Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 3:1

Die als Komponente A₃) enthaltenen Produkte können z.B. nach dem in den DE-AS 10 01 001 und DE-AS 10 03 436 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Auch im Handel sind solche Copolymere
10 erhältlich. Vorzugsweise liegt der durch Lichtstreuung bestimmte Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts im Bereich von 50.000 bis 500.000, insbesondere von 100.000 bis 250.000.

Das Gewichtsverhältnis von (A₁ + A₂):A₃ liegt im Bereich von 1:2,5
15 bis 2,5:1, vorzugsweise von 1:2 bis 2:1 und insbesondere von 1:1,5 bis 1,5:1.

Geeignete SAN-Polymere als Komponente A) sind vorstehend (siehe A₃₁ und A₃₂) beschrieben.

20

Die Viskositätszahl der SAN-Polymerisate, gemessen gemäß DIN 53 727 als 0,5 gew.-%ige Lösung in Dimethylformamid bei 23°C liegt im allgemeinen im Bereich von 40 bis 100, vorzugsweise 50 bis 80 ml/g.

25

ABS-Polymere als Polymer (A) in den erfindungsgemäßen mehrphasigen Polymermischungen weisen den gleichen Aufbau wie vorstehend für ASA-Polymere beschrieben auf. Anstelle des Acrylatkautschukes A₁) der Pfropfgrundlage beim ASA-Polymer werden
30 üblicherweise konjugierte Diene, eingesetzt, so daß sich für die Pfropfgrundlage A₄ vorzugsweise folgende Zusammensetzung ergibt:

A₄₁ 70 bis 100 Gew.-% eines konjugierten Diens und

A₄₂ 0 bis 30 Gew.-% eines difunktionellen Monomeren mit zwei
35 olefinischen nicht-konjugierten Doppelbindungen

Pfropfaufgabe A₂ und die Hartmatrix des SAN-Copolymeren A₃) bleiben in der Zusammensetzung unverändert. Derartige Produkte sind im Handel erhältlich. Die Herstellverfahren sind dem
40 Fachmann bekannt, so daß sich weitere Angaben hierzu erübrigen.

Das Gewichtsverhältnis von (A₄ + A₂):A₃ liegt im Bereich von 3:1 bis 1:3, vorzugsweise von 2:1 bis 1:2.

45

14

Besonders bevorzugte Zusammensetzungen der erfindungsgemäßen Formmassen enthalten als Komponente A) eine Mischung aus:

- A₁) 10 bis 90 Gew.-% eines Polybutylenterephthalates
- 5 A₂) 0 bis 40 Gew.-% eines Polyethylenterephthalates
- A₃) 1 bis 40 Gew.-% eines ASA- oder ABS-Polymeren oder deren Mischungen

Derartige Produkte sind unter dem Warenzeichen Ultradur® S (ehemals Ultrablend® S) von der BASF Aktiengesellschaft erhältlich.

Weitere bevorzugte Zusammensetzungen der Komponente A) enthalten

- A₁) 10 bis 90 Gew.-% eines Polycarbonates
- 15 A₂) 0 bis 40 Gew.-% eines Polyesters, vorzugsweise Polybutylenterephthalat,
- A₃) 1 bis 40 Gew.-% eines ASA- oder ABS-Polymeren oder deren Mischungen.

20 Derartige Produkte sind unter dem Warenzeichen Terblend® der BASF AG erhältlich.

3. Polyamide

25 Die Polyamide der erfindungsgemäßen Formmassen weisen im allgemeinen eine Viskositätszahl von 90 bis 350, vorzugsweise 110 bis 240 ml/g auf bestimmt in einer 0,5 gew.-%-igen Lösung in 96 gew.-%iger Schwefelsäure bei 25°C auf gemäß ISO 307.

30 Halbkristalline oder amorphe Harze mit einem Molekulargewicht (Gewichtsmittelwert) von mindestens 5.000, wie sie z.B. in den amerikanischen Patentschriften 2 071 250, 2 071 251, 2 130 523, 2 130 948, 2 241 322, 2 312 966, 2 512 606 und 3 393 210 beschrieben werden, sind bevorzugt.

35

Beispiele hierfür sind Polyamide, die sich von Lactamen mit 7 bis 13 Ringgliedern ableiten, wie Polycaprolactam, Polycapryllactam und Poly Laurinlactam sowie Polyamide, die durch Umsetzung von Dicarbonsäuren mit Diaminen erhalten werden.

40

Als Dicarbonsäuren sind Alkandicarbonsäuren mit 6 bis 12, insbesondere 6 bis 10 Kohlenstoffatomen und aromatische Dicarbonsäuren einsetzbar. Hier seien nur Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure und Terephthal- und/oder Isophthalsäure als

45 Säuren genannt.

15

Als Diamine eignen sich besonders Alkandiamine mit 6 bis 12, insbesondere 6 bis 8 Kohlenstoffatomen sowie m-Xylylendiamin, Di-(4-aminophenyl)methan, Di-(4-aminocyclohexyl)-methan, 2,2-Di-(4-aminophenyl)-propan oder 2,2-Di-(4-aminocyclohexyl)-propan.

5

Bevorzugte Polyamide sind Polyhexamethylenadipinsäureamid, Polyhexamethylensebacinsäureamid und Polycaprolactam sowie Copolyamide 6/66, insbesondere mit einem Anteil von 5 bis 95 Gew.-% an Caprolactam-Einheiten.

10

Außerdem seien auch noch Polyamide erwähnt, die z.B. durch Kondensation von 1,4-Diaminobutan mit Adipinsäure unter erhöhter Temperatur erhältlich sind (Polyamid-4,6). Herstellungsverfahren für Polyamide dieser Struktur sind z.B. in den EP-A 38 094, 15 EP-A 38 582 und EP-A 39 524 beschrieben.

Weiterhin sind Polyamide, die durch Copolymerisation zweier oder mehrerer der vorgenannten Monomeren erhältlich sind, oder

Mischungen mehrerer Polyamide geeignet, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist.

Weiterhin haben sich solche teilaromatischen Copolyamide wie PA 6/6T und PA 66/6T als besonders vorteilhaft erwiesen, deren Triamingehalt weniger als 0,5, vorzugsweise weniger als 0,3 25 Gew.-% beträgt (siehe EP-A 299 444).

Die Herstellung der bevorzugten teilaromatischen Copolyamide mit niedrigem Triamingehalt kann nach den in den EP-A 129 195 und 129 196 beschriebenen Verfahren erfolgen.

30

4. Polyphenylenether

Geeignete Polyphenylenether weisen im allgemeinen ein Molekulargewicht (Gewichtsmittelwert) im Bereich von 10 000 bis 80 000, 35 vorzugsweise von 20 000 bis 60 000 und insbesondere von 40 000 bis 55 000 auf.

Die Molekulargewichtsverteilung wird im allgemeinen mittels Gel-permeationschromatographie (GPC) bestimmt. Hierzu werden PPE- 40 Proben in THF unter Druck bei 110°C gelöst. Bei Raumtemperatur wird mit THF als Elutionsmittel 0,16 ml einer 0,25 %igen Lösung auf geeignete Trennsäulen injiziert. Die Detektion erfolgt allgemein mit einem UV-Detektor. Die Trennsäulen werden zweckmäßig mit PPE-Proben bekannter Molekulargewichtsverteilung geeicht.

45

16

Dies entspricht einer reduzierten spezifischen Viskosität η_{red} von 0,2 bis 0,9 dl/g, vorzugsweise von 0,35 bis 0,8 und insbesondere 0,45 bis 0,6, gemessen in einer 0,5 gew.-%igen Lösung in Chloroform bei 25°C.

5

Die unmodifizierten Polyphenylenether a_1) sind an sich bekannt und werden vorzugsweise durch oxidative Kupplung von in o-Position disubstituierten Phenolen hergestellt.

- 10 Als Beispiele für Substituenten sind Halogenatome wie Chlor oder Chrom und Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, die vorzugsweise kein α -ständiges tertiäres Wasserstoffatom aufweisen, z.B. Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylreste zu nennen. Die Alkylreste können wiederum durch Halogenatome wie Chlor oder Brom oder
15 durch eine Hydroxylgruppe substituiert sein. Weitere Beispiele möglicher Substituenten sind Alkoxireste, vorzugsweise mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen oder gegebenenfalls durch Halogenatome und/oder Alkylgruppen substituierte Phenylreste. Ebenfalls geeignet sind Copolymere verschiedener Phenole wie z.B. Copolymere von
20 2,6-Dimethylphenol und 2,3,6-Trimethylphenol. Selbstverständlich können auch Gemische verschiedener Polyphenylenether eingesetzt werden.

Die als Komponente a_1) verwendeten Polyphenylenether können gegebenenfalls verfahrensbedingte Fehlstellen enthalten, die beispielsweise bei White et al., Macromolecules 23, 1318-1329 (1990) beschrieben sind.

Vorzugsweise werden solche Polyphenylenether eingesetzt, die mit
30 vinylaromatischen Polymeren verträglich, d.h. ganz oder weitestgehend in diesen Polymeren löslich sind (vgl. A. Noshay, Block Copolymers, S. 8 bis 10, Academic Press, 1977 und O. Olabisi, Polymer-Polymer Miscibility, 1979, S. 117 bis 189).

- 35 Beispiele für Polyphenylenether sind Poly(2,6-dilauryl-1,4-phenylen)ether, Poly(2,6-diphenyl-1,4-phenylen)ether, Poly(2,6-dimethoxy-1,4-phenylen)ether, Poly(2,6-Diethoxy-1,4-phenylen)ether, Poly(2-methoxy-6-ethoxy-1,4-phenylen)ether, Poly(2-ethyl-6-stearoyloxi-1,4-phenylen)ether, Poly(2,6-dichlor-1,4-phenylen)ether,
40 Poly(2-methyl-6-phenyl-1,4-phenylen)ether, Poly(2,6-dibenzyl-1,4-phenylen)ether, Poly(2-ethoxy-1,4-phenylen)ether, Poly(2-chlor-1,4-phenylen)ether, Poly(2,5-dibrom-1,4-phenylen)ether. Bevorzugt werden Polyphenylenether eingesetzt, bei denen die Substituenten Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen
45 sind, wie Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylen)ether, Poly(2,6-diethyl-1,4-phenylen)ether, Poly(2-methyl-6-ethyl-1,4-phenylen)ether, Poly(2-methyl-6-propyl-1,4-phenylen)ether,

Poly(2,6-dipropyl-1,4-phenylen)ether und Poly(2-ethyl-6-propyl-1,4-phenylen)ether.

Weiterhin sind Pfropfcopolymere aus Polyphenylenether und vinyl-
5 aromatischen Polymeren wie Styrol, α -Methylstyrol, Vinyltoluol und Chlorstyrol geeignet.

Funktionalisierte oder modifizierte Polyphenylenether sind an sich bekannt, z.B. aus WO-A 86/02086, WO-A 87/00540,
10 EP-A-222 246, EP-A-223 116 und EP-A-254 048 und werden bevorzugt für Mischungen mit PA oder Polyester eingesetzt.

Üblicherweise wird ein unmodifizierter Polyphenylenether a_1) durch Einbau mindestens einer Carbonyl-, Carbonsäure-, Säureanhydrid-,
15 Säureamid-, Säureimid-, Carbonsäureester-, Carboxylat-, Amino-, Hydroxyl-, Epoxi-, Oxazolin-, Urethan-, Harnstoff-, Lactam- oder Halogenbenzylgruppe modifiziert, so daß eine hinreichende Verträglichkeit z.B. mit dem Polyamid gewährleistet ist.

20 Die Modifizierung wird im allgemeinen durch Umsetzung eines unmodifizierten Polyphenylenethers a_1) mit einem Modifizierungsmittel, das mindestens eine der oben genannten Gruppen und mindestens eine C-C-Doppel- oder C-C-Dreifachbindung enthält, in Lösung (WO-A 86/2086), in wäßriger Dispersion, in einem Gas-
25 phasenverfahren (EP-A-25 200) oder in der Schmelze gegebenenfalls in Gegenwart von geeigneten vinylaromatischen Polymeren oder Schlagzähmodifizierern durchgeführt, wobei wahlweise Radikalstarter zugegen sein können.

30 Geeignete Modifizierungsmittel (a_3) sind beispielsweise Maleinsäure, Methylmaleinsäure, Itaconsäure, Tetrahydrophthalsäure, deren Anhydride und Imide, Fumarsäure, die Mono- und Diester dieser Säuren, z.B. von C_1 - und C_2 - bis C_8 -Alkanolen (a_{31}), die Mono- oder Diamide dieser Säuren wie N-Phenylmaleinimid (Monomere a_{32}),
35 Maleinhydrazid. Weiterhin seien beispielsweise N-Vinylpyrrolidon und (Meth)acryloylcaprolactam (a_{33}) genannt.

Bevorzugt wird in den erfindungsgemäßen Formmassen als Komponente A) ein modifizierter Polyphenylenether eingesetzt, der
40 durch Umsetzen von

a_1) 70 bis 99,95, bevorzugt 76,5 bis 99,94 Gew.-% eines unmodifizierten Polyphenylenethers,

45 a_2) 0 bis 25, bevorzugt 0 bis 20 Gew.-% eines vinylaromatischen Polymeren,

18

a₃) 0,05 bis 5, bevorzugt 0,05 bis 2,5 Gew.-% mindestens einer Verbindung aus der Gruppe gebildet aus

5 a₃₁) einer α,β -ungesättigten Dicarbonylverbindung,

a₃₂) eines Amid-Gruppen enthaltenden Monomeren mit einer polymerisierbaren Doppelbindung und

10 a₃₃) eines Lactam-Gruppen enthaltenden Monomeren mit einer polymerisierbaren Doppelbindung,

a₄) 0 bis 5, bevorzugt 0,01 bis 0,09 Gew.-% eines Radikalstarters,

15 wobei sich die Gewichtsprozentage auf die Summe von a₁) bis a₄) beziehen, im Verlaufe von 0,5 bis 15 Minuten bei 240 bis 375°C in geeigneten Misch- und Knetaggregaten wie Zweischneckenextrudern erhältlich ist.

20 Das vinylaromatische Polymer a₂) soll vorzugsweise mit dem eingesetzten Polyphenylenether verträglich sein, wie vorstehend unter 2. beschrieben.

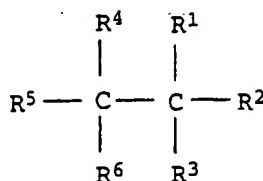
Beispiele für bevorzugte, mit Polyphenylenethern verträgliche
25 vinylaromatische Polymere sind der bereits erwähnten Monografie von Olabisi, S. 224 bis 230 und 245 zu entnehmen.

Als Radikalstarter a₄) seien genannt:

30 Di-(2,4-dichlorbenzoyl)peroxid, tert.-Butylperoxid,
Di-(3,5,5-trimethylhexanol)peroxid, Dilauroylperoxid,
Didecanoylperoxid, Dipropionylperoxid, Dibenzoylperoxid, tert.-
Butylperoxy-2-ethylhexoat, tert.-Butylperoxydiethylacetat, tert.-
Butylperoxyisobutyrat, 1,1-Di-tert.-butylperoxy-3,3,5-trimethyl-
35 cyclohexan, tert.-Butylperoxyisopropylcarbonat, tert.-Butylperoxy-3,3,5-trimethylhexoat, tert.-Butylperacetat, tert.-Butylperbenzoat, 4,4-Di-tert.-butylperoxyvaleriansäure-butylester, 2,2-Di-tert.-butylperoxybutan, Dicumylperoxid, tert.-Butylcumylperoxid, 1,3-Di-(tert.-butylperoxyisopropyl)benzol und Di-tert.-
40 butylperoxid. Genannt seien ebenfalls organische Hydroperoxide wie Di-isopropylbenzolmonohydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, p-Methylhydroperoxid und Pinanhydroperoxid sowie hochverzweigte Alkane der allgemeinen Struktur

45

19



5

wobei R¹ bis R⁶ Alkylgruppen mit 1 bis 8 C-Atomen, Alkoxygruppen mit 1 bis 8 C-Atomen, Arylgruppen wie Phenyl, Naphthyl oder 5- oder 6-gliedrige Heterocyclen mit einem π -Elektronensystem und
 10 Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel als Heteroatomen darstellen. Die Substituenten R¹ bis R⁶ können ihrerseits funktionelle Gruppen als Substituenten enthalten, wie Carboxyl-, Carboxylderivat-, Hydroxyl-, Amino-, Thiol- oder Epoxidgruppen. Beispiele sind
 2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbutan, 3,4-Dimethyl-3,4-diphenylhexan
 15 und 2,2,3,3-Tetraphenylbutan.

Besonders bevorzugte Polyphenylenether A) in den erfindungsgemäßen Formmassen werden durch Modifizierung mit Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und Fumarsäure erhalten. Derartige Poly-
 20 phenylenether weisen vorzugsweise eine Säurezahl von 1,8 bis 3,2, insbesondere von 2,0 bis 3,0 auf.

Die Säurezahl ist ein Maß für den Modifizierungsgrad des Polyphenylenethers und wird im allgemeinen durch Titration mit Basen
 25 unter Inertgasbedingungen bestimmt.

Die Säurezahl entspricht allgemein der Menge an Base in mg, welche zur Neutralisation von 1 g eines derart säuremodifizierten Polyphenylenethers B) benötigt wird (nach DIN 53 402).

30

5. Thermoplastische Polyurethane

Als weitere geeignete Thermoplaste seien thermoplastische Polyurethane (TPU) genannt, wie sie beispielsweise in der
 35 EP-A 115 846 und EP-A 115 847 sowie EP-A 117 664 beschrieben sind.

Geeignete TPU können beispielsweise hergestellt werden durch Umsetzung von

40

- a) organischen, vorzugsweise aromatischen Diisocyanaten,
- b) Polyhydroxylverbindungen mit Molekulargewichten von 500 bis 8000 und

45

20

- c) Kettenverlängerungsmitteln mit Molekulargewichten von 60 bis 400 in Gegenwart von gegebenenfalls
- d) Katalysatoren,
- 5 e) Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen.

Zu den hierfür verwendbaren Ausgangsstoffen (a) bis (c), Katalysatoren (d), Hilfsmitteln und Zusatzstoffen (e) möchten wir
10 folgendes ausführen:

- a) Als organische Diisocyanate (a) kommen beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische und vorzugsweise aromatische Diisocyanate in Betracht. Im einzelnen seien beispielhaft ge-
15 nannt: aliphatische Diisocyanate, wie Hexamethylen-diisocyanat, cycloaliphatische Diisocyanate, wie Isophoron-diisocyanat, 1,4-Cyclohexan-diisocyanat, 1-Methyl-2,4- und -2,6-cyclohexan-diisocyanat sowie die entsprechenden Isomeren-
20 gemische, 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische und vorzugsweise aromatische Diisocyanate, wie 2,4-Toluylen-diisocyanat, Gemische aus 2,4- und 2,6--Toluylen-diisocyanat, 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanat. Gemische aus 2,4'- und 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, urethanmodifizierte flüssige
25 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanate, 4,4'-Diisocyanato-diphenylethan-(1,2) und 1,5-Naphthylendiisocyanat. Vorzugsweise verwendet werden Hexamethylen-diisocyanat, Isophoron-diisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, Diphenylmethan-diisocyanat-Isomerengemische mit einem 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanatgehalt von größer als 96 Gew.-% und ins-
30 besondere 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat.
- b) Als höhermolekulare Polyhydroxylverbindungen (b) mit Molekulargewichten von 500 bis 8000 eignen sich vorzugsweise Polyetherole und Polyesterole. In Betracht kommen jedoch auch
35 hydroxylgruppenhaltige Polymere, beispielsweise Polyacetale, wie Polyoxymethylene und vor allem wasserunlösliche Formale, z.B. Polybutandiolformal und Polyhexandiolformal, und Polycarbonate, insbesondere solche aus Diphenylcarbonat und
40 Hexandiol-1,6, hergestellt durch Umesterung, mit den obengenannten Molekulargewichten. Die Polyhydroxylverbindungen müssen zumindest überwiegend linear, d.h. im Sinne der Isocyanatreaktion difunktionell aufgebaut sein. Die genannten Polyhydroxylverbindungen können als Einzelkomponenten oder
45 in Form von Mischungen zur Anwendung kommen.

Geeignete Polyetherole können dadurch hergestellt werden, daß man ein oder mehrere Alkylenoxide mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest mit einem Startermolekül, das zwei aktive Wasserstoffatome gebunden enthält, umsetzt. Als Alkylenoxide seien z.B. genannt: Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2- und 2,3-Butylenoxid. Vorzugsweise Anwendung finden Ethylenoxid und Mischungen aus Propylenoxid-1,2 und Ethylenoxid. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischung verwendet werden. Als Startermolekül kommen beispielsweise in Betracht: Wasser, Aminoalkohole, wie N-Alkyl-diethanolamine, beispielsweise N-methyl-diethanolamin und Diole, wie Ethylenglykol, 1,3-Propylenglykol, Butandiol-1,4 und Hexandiol-1,6. Gegebenenfalls können auch Mischungen von Startermolekülen eingesetzt werden. Geeignete Polyetherole sind ferner die hydroxylgruppenhaltigen Polymerisationsprodukte des Tetrahydrofurans (Polyoxytetramethylenglykole).

Vorzugsweise verwendet werden Polyetherole aus Propylenoxid-1,2 und Ethylenoxid, in denen mehr als 50 %, vorzugsweise 60 bis 80 % der OH-Gruppen primäre Hydroxylgruppen sind und bei denen zumindest ein Teil des Ethylenoxids als endständiger Block angeordnet ist; z.B. insbesondere Polyoxytetramethylenglykole.

Solche Polyetherole können erhalten werden, indem man z.B. an das Startermolekül zunächst das Propylenoxid-1,2 und daran anschließend das Ethylenoxid polymerisiert oder zunächst das gesamte Propylenoxid-1,2 im Gemisch mit einem Teil des Ethylenoxids copolymerisiert und den Rest des Ethylenoxids anschließend anpolymerisiert oder schrittweise zunächst einen Teil des Ethylenoxids, dann das gesamte Propylenoxid-1,2 und dann den Rest des Ethylenoxids, an das Startermolekül anpolymerisiert.

Die im wesentlichen linearen Polyetherole besitzen Molekulargewichte von 500 bis 8000, vorzugsweise 600 bis 6000 und insbesondere 800 bis 3500. Sie können sowohl einzeln als auch in Form von Mischungen untereinander zu Anwendung kommen.

Geeignete Polyesterole können beispielsweise aus Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 4 bis 8 Kohlenstoffatomen und mehrwertigen Alkoholen hergestellt werden. Als Dicarbonsäuren kommen beispielsweise in Betracht: aliphatische Dicarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure und Sebacinsäure und aromatische Dicarbonsäuren, wie Phthalsäure, Isophthalsäure

und Terephthalsäure. Die Dicarbonsäuren können einzeln oder als Gemische, z.B. in Form einer Bernstein-, Glutar- und Adipinsäuremischung verwendet werden. Desgleichen sind Mischungen aus aromatischen und aliphatischen Dicarbonsäuren einsetzbar. Zur Herstellung der Polyesterole kann es gegebenenfalls vorteilhaft sein, anstelle der Dicarbonsäuren die entsprechenden Dicarbonsäurederivate, wie Dicarbonsäureester mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest, Dicarbonsäureanhydride oder Dicarbonsäurechloride zu verwenden. Beispiele für mehrwertige Alkohole sind Glykole mit 2 bis 10, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Butandiol-1,4, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Decandiol-1,10, 2,2-Dimethylpropanediol-1,3, Propanediol-1,3 und Dipropylenglykol. Je nach den gewünschten Eigenschaften können die mehrwertigen Alkohole allein oder gegebenenfalls in Mischungen untereinander verwendet werden.

Geeignet sind ferner Ester der Kohlensäure mit den genannten Diolen, insbesondere solchen mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Butandiol-1,4 und/oder Hexandiol-1,6; Kondensationsprodukte von ω -Hydroxycarbonsäuren, beispielsweise ω -Hydroxycapronsäure und vorzugsweise Polymerisationsprodukte von Lactonen, beispielsweise gegebenenfalls substituierten ω -Caprolactonen.

Als Polyesterole vorzugsweise verwendet werden Dialkylenglykol-polyadipate mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest, wie z.B. Ethandiol-polyadipate, 1,4-Butandiol-polyadipate, Ethandiol-butandiol-1,4-polyadipate, 1,6-Hexandiol-neopentylglykol-polyadipate, Polycaprolactone und insbesondere 1,6-Hexandiol-1,4-butandiol-polyadipate.

Die Polyesterole besitzen Molekulargewichte von 500 bis 6000, vorzugsweise von 800 bis 3500.

c) Als Kettenverlängerungsmittel (c) mit Molekulargewichten von 60 bis 400, vorzugsweise 60 bis 300, kommen vorzugsweise aliphatische Dirole mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 2, 4 oder 6 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Ethandiol, Hexandiol-1,6, Diethylenglykol, Dipropylenglykol und insbesondere Butandiol-1,4 in Betracht. Geeignet sind jedoch auch Diester der Terephthalsäure mit Glykolen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Terephthalsäure-bis-ethylenglykol oder -butandiol-1,4, Hydroxyalkylenether des Hydrochinons, wie z.B. 1,4-Di-(8-hydroxyethyl)-hydrochinon, (cyclo)aliphatische Diamine, wie z.B. 4,4'-Diamino-dicyclohexylmethan, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethan,

23

Isophoron-diamin, Ethylendiamin, 1,2-, 1,3-Propylen-diamin, N-Methyl-propylendiamin-1,3, N,N'-Dimethyl-ethylendiamin und aromatische Diamine, wie z.B. 2,4- und 2,6-Toluylen-diamin, 3,5-Diethyl-2,4- und -2,6-toluylen-diamin und primäre ortho-di-, tri- und/oder tetraalkylsubstituierte 4,4'-Diaminodiphenylmethane.

Zur Einstellung von Härte und Schmelzpunkt der TPU können die Aufbaukomponenten (b) und (c) in relativ breiten molaren Verhältnissen variiert werden. Bewährt haben sich molare Verhältnisse von Polyhydroxylverbindungen (b) zu Kettenverlängerungsmitteln (c) von 1:1 bis 1:12, insbesondere von 1:1,8 bis 1:6,4, wobei die Härte und der Schmelzpunkt der TPU mit zunehmendem Gehalt an Diolen ansteigt.

Zur Herstellung der TPU werden die Aufbaukomponenten (a), (b) und (c) in Gegenwart von gegebenenfalls Katalysatoren (d), Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen (e) in solchen Mengen zur Reaktion gebracht, daß das Äquivalenzverhältnis von NCO-Gruppen der Diisocyanate (a) zur Summe der Hydroxylgruppen oder Hydroxyl- und Aminogruppen der Komponenten (b) und (c) 1:0,85 bis 1,20, vorzugsweise 1:0,95 bis 1:1,05 und insbesondere 1:0,98 bis 1,02 beträgt.

d) Geeignete Katalysatoren, welche insbesondere die Reaktion zwischen den NCO-Gruppen der Diisocyanate (a) und den Hydroxylgruppen der Aufbaukomponenten (b) und (c) beschleunigen, sind die nach dem Stand der Technik bekannten und üblichen tertiären Amine, wie z.B. Triethylamin, Dimethylcyclohexylamin, N-Methylmorpholin, N,N'-Dimethylpiperazin, 2-(Dimethylaminoethoxy)-ethanol, Diazabicyclo-(2,2,2)-octan und ähnliche sowie insbesondere organische Metallverbindungen wie Titansäureester, Eisenverbindungen wie z.B. Eisen-(III)-acetyl-acetonat, Zinnverbindungen, z.B. Zinndiacetat, Zinndioctat, Zinndilaurat oder die Zinndialkylsalze aliphatischer Carbonsäuren wie Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat oder ähnliche. Die Katalysatoren werden üblicherweise in Mengen von 0,001 bis 0,1 Teilen pro 100 Teile Polyhydroxylverbindung (b) eingesetzt.

Neben Katalysatoren können den Aufbaukomponenten (a) bis (c) auch Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe (e) einverleibt werden. Genannt seien beispielsweise Gleitmittel, Inhibitoren, Stabilisatoren gegen Hydrolyse, Licht, Hitze oder Verfärbung, Farbstoffe, Pigmente, anorganische und/oder organische Füllstoffe und Weichma-

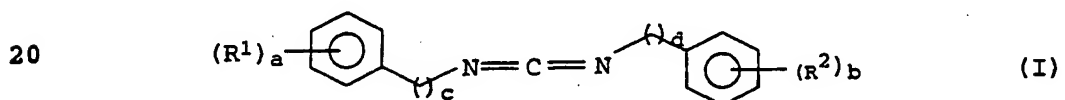
24

cher, sowie Zusatzstoffe zur Herstellung von geschäumten TPU-Formkörpern.

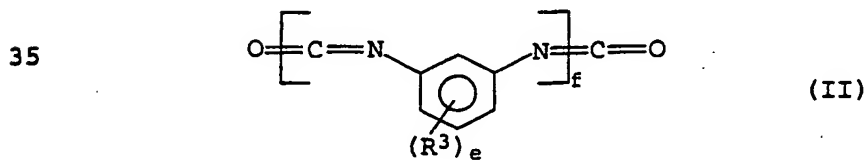
Nähere Angaben über die obengenannten Hilfsmittel- und Zusatz-
 5 stoffe sind der Fachliteratur, beispielsweise der Monographie von J.H. Saunders und K.C. Frisch "High Polymers", Band XVI, Polyurethane, Teil 1 und 2, Verlag Interscience Publishers 1962 bzw. 1964 oder der DE-OS 29 01 774 zu entnehmen.

10 Als Komponente B) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 30 und insbesondere 5 bis 20 Gew.-% einer Mischung aus

- 15 b₁) mindestens einer Phosphorverbindung und
 b₂) mindestens einer Stabilisatorverbindung der allgemeinen Formeln I bis IV



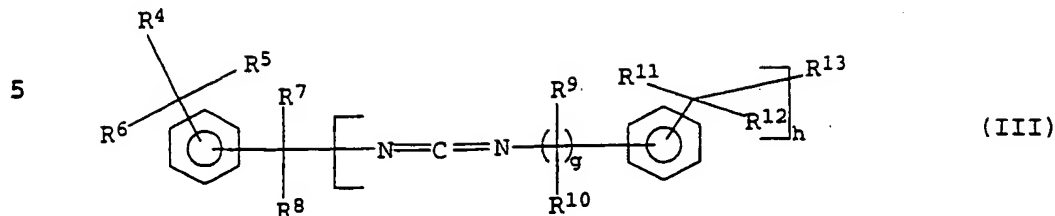
- wobei
- 25 R¹, R² unabhängig voneinander einen Wasserstoff-, C₁- bis C₁₀-Alkyl-, C₆- bis C₁₂-Aryl-, C₇- bis C₁₃-Aralkyl-, C₇- bis C₁₃-Alkylarylrest,
- 30 a, b unabhängig voneinander 1 bis 5,
 c, d unabhängig voneinander 0 bis 10;



- 40 wobei
- R³ einen Wasserstoff-, C₁- bis C₁₀-Alkyl-, C₆- bis C₁₂-Aryl-, C₇- bis C₁₃-Aralkyl-, C₇- bis C₁₃-Alkylarylrest,
- 45 e 1 bis 4,

25

f 1 bis 100;



10 wobei

R^4, R^{13} unabhängig voneinander NCO oder NHCOOR' , wobei R' ein Alkylpolyetherglycol oder einen Alkohol mit 1 bis 20 C-Atomen bedeutet,

15

$R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}$

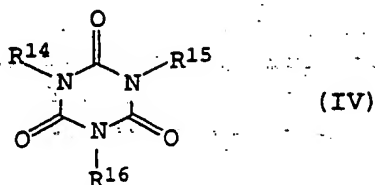
unabhängig voneinander einen Wasserstoff-, C_1 - bis C_{10} -Alkyl-, C_6 - bis C_{12} -Aryl-, C_7 - bis C_{13} -Aralkyl-, C_7 - bis C_{13} -Alkylarylrest,

20

g 0 bis 5

h 1 bis 100;

25



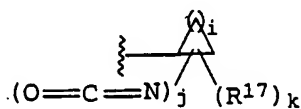
30

wobei

R^{14}, R^{15}, R^{16}

35

unabhängig voneinander einen Wasserstoffrest oder



40

wobei R^{17} einen Wasserstoff-, C_1 - bis C_{10} -Alkyl-, C_6 - bis C_{12} -Aryl-, C_7 - bis C_{13} -Aralkylrest, C_7 - bis C_{13} -Alkylarylrest,

45

i 2 bis 8,

26

j 1 bis i-k

k 0 bis i, wobei $j + k \leq i$

5 oder mindestens zwei davon,

oder

$(\text{CH}_2)_1\text{-N=C=O}$, wobei 1 1 bis 20 ist, gelöst

10

bedeuten.

Erfindungsgemäß steht R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander bevorzugt für C_1 - bis C_{10} -, besonders bevorzugt C_1 - bis C_4 - und
15 darüber hinaus bevorzugt für C_3 -Alkylrest. Hierunter wiederum ist ein 2-Propyl-Rest besonders bevorzugt.

Die Variablen a und b bedeuten jeweils unabhängig voneinander bevorzugt 1, 2, 3 oder 4 und besonders bevorzugt 2. Für den Fall,
20 daß a und b jeweils 2 bedeuten, befinden sich die entsprechenden Reste R^1 und R^2 jeweils an den Kohlenstoffen in Nachbarstellung zu dem Kohlenstoff, an den sich die NCN-Gruppe am Benzolring anschließt.

25 Neben den C_6 - bis C_{12} -Arylresten sind erfindungsgemäß C_6 - bis C_{10} -Aryl- bevorzugt und C_6 - bis C_8 -Arylrest besonders bevorzugt. Von den vorgenannten Arylresten sind insbesondere Phenyl- und Naphtylreste besonders bevorzugt. Bevorzugte Aralkylreste mit vorzugsweise 7 bis 14 Kohlenstoffatomen sind Toluol, Xylyl,
30 tert.-Butyl-Phenyl und Di-tert.-butyl-Phenyl. Als Alkylarylrest mit vorzugsweise 7 bis 14 Kohlenstoffatomen ist Benzyl bevorzugt.

Erfindungsgemäß bedeuten die Variablen c und d unabhängig voneinander vorzugsweise 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 und besonders bevorzugt
35 0, 1 oder 2. Darüber hinaus bevorzugt ist es, wenn c und d jeweils 0 sind.

Für die erfindungsgemäß bevorzugte Bedeutung von Rest R^3 gelten die Ausführungen zu Resten R^1 und R^2 .

40

Bevorzugt bedeutet die Variable e 1, 2 oder 3 und besonders bevorzugt 3. Für den Fall, daß die Variable e 3 bedeutet, ist es bevorzugt, daß die Reste R^3 jeweils an den Kohlenstoffatomen des Benzolrings gebunden sind, die in Nachbarstellung zu den stehen,
45 an denen ein Stickstoff gebunden ist.

27

Die ganzzahlige Variable f hat vorzugsweise die Werte im Bereich von 1 bis 50 und besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 20.

R' ist vorzugsweise von einem C₁- bis C₁₀- und besonders bevorzugt C₂- bis C₅-Alkohol abgeleitet. Unter diesen Alkoholen sind wiederum Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol, n-Pentanol und Isopentanol bevorzugt, wobei Ethanol besonders bevorzugt ist.

10 Wenn R' ein Alkylpolyetherglycol ist, sind C₁- bis C₁₀-Alkylpolyetherglykole bevorzugt und C₁- bis C₅-Alkylpolyetherglykole besonders bevorzugt. Hierunter sind wiederum Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropylpolyetherglykole bevorzugt und Methylpolyetherglycol besonders bevorzugt.

15

Für die bevorzugten Bedeutungen von R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹ und R¹² gelten die zu R¹ und R² gemachten Ausführungen mit dem Unterschied, daß anstelle des 2-Propylrestes hier ein Methylrest besonders bevorzugt ist.

20

Die Variable g besitzt vorzugsweise die Werte 0, 1, 2, 3 und besonders bevorzugt 0. Die Variable h besitzt bevorzugt die Werte ~~1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9~~ oder 10 und besonders bevorzugt die Werte 2, 3, 4, 5, 6.

25

Bei den Resten R¹⁴, R¹⁵ und R¹⁶ ist es bevorzugt, daß diese kein Wasserstoffatom sind.

Für R¹⁷ gilt das zu R⁵ bis R¹² Ausgeführte gleichfalls. Die Variable i ist bevorzugt 3, 4 oder 5 und besonders bevorzugt 5, so daß sich mit dem Kohlenstoff, über den der zyklische Rest an dem Stickstoff des Heterocyclus gebunden ist, ein Cyclohexylring bildet. Weiterhin ist es bevorzugt, daß die Variable i 1 beträgt.

35 Für den Fall, daß ein Cyclohexylring gebildet wird, beträgt die Variable k vorzugsweise 4. In dem Fall ist es wiederum bevorzugt, daß jeweils 2 von 4 Resten R¹⁷ an einen Kohlenstoff des Cyclohexylrings gebunden sind und zu dem weiteren, gleichfalls 2 Reste R¹⁷ tragenden Kohlenstoff, durch einen dazwischenliegenden Kohlenstoff beabstandet sind.

Eine bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Formmassen enthält 0,01 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf 100 % Komponente B),
45 mindestens einer Stabilisatorverbindung b₂) sowie 99,99 bis

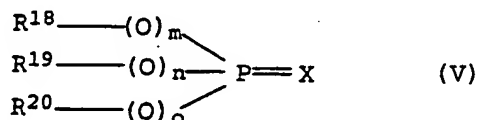
28

50 Gew.-%, vorzugsweise 99 bis 80 und insbesondere 99,95 bis 98 Gew.-%, mindestens einer Phosphorverbindung b_1).

Erfindungsgemäß bevorzugte Phosphorverbindungen weisen 6 bis 120, 5 bevorzugt 6 bis 80 und besonders bevorzugt 8 bis 40 Kohlenstoffatome auf.

Es kommen alle dem Fachmann bekannten Phosphorverbindungen in Betracht. Hierunter sind insbesondere die organischen Phosphorverbindungen bevorzugt, die großtechnisch eingesetzt werden oder bei denen eine geringe Lagerstabilität oder eine hohe Korrosionsneigung oder beides besteht. Unter diesen organischen Phosphorverbindungen sind die mit der allgemeinen Formel (V) besonders bevorzugt.

15



20

wobei

R^{18} , R^{19} , R^{20}

unabhängig voneinander einen Alkyl-, Alkylaryl-, Arylalkyl- oder Cycloalkylrest mit 7 bis 40 Kohlenstoffatomen,

25

X ein Schwefel- oder Sauerstoffatom,

m , n , o unabhängig voneinander 0 oder 1 bedeuten.

30

In einer Ausführungsform der Phosphorverbindung mit der allgemeinen Formel V ist es bevorzugt, daß zwei der Variablen m , n und o 0 und eine 1 bedeutet.

35 Beispiele für Phosphinoxide als Phosphorverbindungen sind Triphenylphosphinoxid, Tritolylphosphinoxid, Trisnonylphenylphosphinoxid, Tricyclohexylphosphinoxid, Tris-(n -butyl)-phosphinoxid, Tris-(n -hexyl)-phosphinoxid, Tris-(n -octyl)-phosphinoxid, Tris-(cyanoethyl)-phosphinoxid, Benzylbis-(cyclohexyl)-phosphinoxid, Benzylbisphenylphosphinoxid, Phenylbis-(n -hexyl)-phosphinoxid. Bevorzugt sind weiterhin oxidierte Umsetzungsprodukte aus Phosphin mit Aldehyden, insbesondere aus t -Butylphosphin mit Glyoxal. Besonders bevorzugt eingesetzt werden Triphenylphosphinoxid, Tricyclohexylphosphinoxid und Tris-(n -octyl)-phosphinoxid.

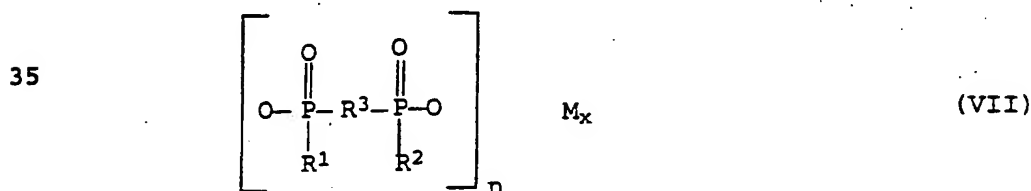
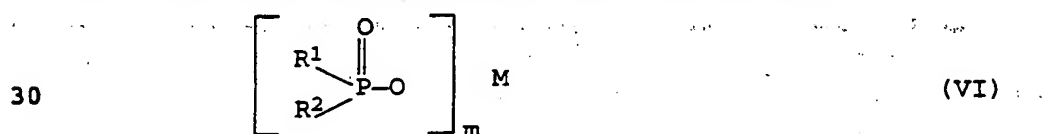
45

Ebenso geeignet als Phosphorverbindung ist Triphenylphosphinsulfid und dessen wie oben beschriebene Derivate der Phosphinoxide und Triphenylphosphat.

- 5 Phosphorverbindungen der Wertigkeitsstufe ± 0 ist der elementare Phosphor. In Frage kommen roter und schwarzer Phosphor. Bevorzugt ist roter Phosphor.

- Phosphorverbindungen der "Oxidationsstufe" +1 sind z.B. Hypo-
 10 phosphite. Beispiele sind organische Hypophosphite, wie Cellulosehypophosphitester, Ester der hypophosphorigen Säuren mit Diolen, wie z.B. von 1,10-Dodecyldiol. Auch substituierte Phosphinsäuren und deren Anhydride, wie z.B. Diphenylphosphinsäure, können eingesetzt werden. Des weiteren kommen in Frage Di-
 15 p-Tolylphosphinsäure, Di-Kresylphosphinsäureanhydrid. Es kommen aber auch Verbindungen wie Hydrochinon-, Ethylenglykol-, Propylenglykol-bis(diphenylphosphinsäure)ester u.a. in Frage. Ferner sind geeignet Aryl (Alkyl)phosphinsäureamide, wie z.B. Diphenylphosphinsäure-dimethylamid und Sulfonamidoaryl(alkyl)phosphin-
 20 säure-derivate, wie z.B. p-Tolylsulfonamidodiphenylphosphinsäure. Bevorzugt eingesetzt werden Hydrochinon- und Ethylenglykol-bis-(diphenylphosphinsäure)ester und das Bisdiphenylphosphinat des Hydrochinons.

- 25 Bevorzugte Phosphorverbindungen sind insbesondere Phosphinsäuresalze der Formeln (VI) und/oder Diphosphinsäuresalze der Formel (VII) oder deren Polymere oder deren Mischungen



- 40 wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben:

- R^1, R^2 Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl, vorzugsweise $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, linear oder verzweigt, z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl; wobei vorzugsweise mindestens
 45 ein Rest R^1 oder R^2 , insbesondere R^1 und R^2 , Wasserstoff ist,

30

- R^3 C_1 - C_{10} -Alkylen, linear oder verzweigt, z.B. Methylen, Ethylen, n-Propylen, iso-Propylen, n-Butylen, tert.-Butylen, n-Pentylen, n-Octylen, n-Dodecylen;
Arylen, z.B. Phenylen, Naphthylen;
5 Alkylarylen, z.B. Methyl-phenylen, Ethyl-phenylen, tert.-Butyl-phenylen, Methyl-naphthylen, Ethyl-naphthylen, tert.-Butyl-naphthylen;
Aralkylen, z.B. Phenyl-methylen, Phenyl-ethylen, Phenyl-propylen, Phenyl-butylen;
10
M ein Erdalkali-, Alkalimetall, Al, Zn, Fe, Bor, Ti, Zr;
m eine ganze Zahl von 1 bis 3;
15 n eine ganze Zahl von 1 bis 3;
x 1 oder 2.

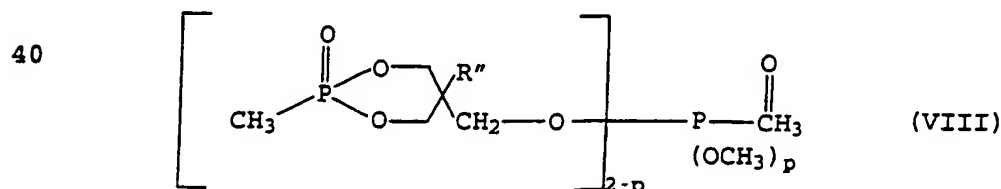
Besonders bevorzugt sind Verbindungen, in denen R^1 und R^2 Wasserstoff ist, wobei M vorzugsweise Al oder Zn ist und Calciumphosphinat ganz besonders bevorzugt ist.

Derartige Produkte sind im Handel z.B. als Calciumhypophosphit erhältlich.

- 25 Geeignete Salze der Formel (VI) oder (VII), in denen nur ein Rest R^1 oder R^2 Wasserstoff bedeutet, sind Natriumbenzolphosphinat ($Na[H C_6H_5PO_2]$) und Calciumbenzolphosphinat sowie $Zn((CH_3)_2PO_2)_2$, $Zn((C_2H_5)CH_3PO_2)_2$ und $Al[(C_2H_5)(CH_3)PO_2]_3$.

- 30 Verfahren zur Herstellung sind aus der EP-A 699 708 und BE-A 875 530 bekannt.

Phosphorverbindungen der Oxidationsstufe +3 leiten sich von der
35 phosphorigen Säure ab. Geeignet sind cyclische Phosphonate, die sich vom Pentaerythrit, Neopentylglykol oder Brenzkatechin ableiten wie in allgemeiner Formel VIII



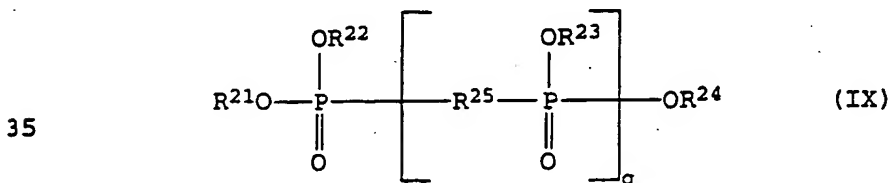
- 45 wobei R'' einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest, bevorzugt Methylrest, $p = 0$ oder 1 bedeutet (Amgard® P45 der Firma Albright & Wilson).

Ferner ist Phosphor der Wertigkeitsstufe +3 in Tri-aryl(alkyl)phosphiten, wie z.B. Triphenylphosphit, Tris(4-decylphenyl)phosphit, Tris(2,4-ditert.butylphenyl)-phosphit, Tris-nonylphenylphosphit (beispielsweise Irgaphos® TNPP von Ciba Geigy AG) oder Phenyl didodecylphosphit u.a. enthalten. Es kommen aber auch Diphosphite, wie z.B. Propylenglykol-1,2-bis(diphosphit) oder cyclische Phosphite, die sich vom Pentaerythrit, Neopentylglykol oder Brenzkatechin ableiten, in Frage.

- 10 Besonders bevorzugt werden als Phosphorverbindungen der Oxidationsstufe +3 Methylneopentylglycolphosphonat und -phosphit sowie Dimethylpentaerythritdiphosphonat und -phosphit.

Als Phosphorverbindungen der Oxidationsstufe +4 kommen vor allem Hypodiphosphate, wie z.B. Tetraphenylhypodiphosphat oder Bisneopentyl-hypodiphosphat in Betracht.

Als Phosphorverbindungen der Oxidationsstufe +5 kommen vor allem alkyl- und arylsubstituierte Phosphate in Betracht. Beispiele sind Phenylbisdodecylphosphat, Phenylethylhydrogenphosphat, Phenyl-bis(3,5,5-trimethylhexyl)phosphat, Ethyldiphenylphosphat, 2-Ethylhexyldi(tolyl)phosphat, Diphenylhydrogenphosphat, Bis(2-ethylhexyl)-p-tolylphosphat, Tritolylphosphat, Bis(2-ethylhexyl)-phenylphosphat, Di(nonyl)phenylphosphat, Phenylmethylhydrogenphosphat, Di(dodecyl)-p-tolylphosphat, p-Tolyl-bis(2,5,5-trimethylhexyl)phosphat oder 2-Ethylhexyldiphenylphosphat. Besonders geeignet sind Phosphorverbindungen, bei denen jeder Rest ein Aryloxi-Rest ist. Ganz besonders geeignet ist Triphenylphosphat und Resorcinol-bis-(diphenylphosphat) (RDP) und dessen kernsubstituierten Derivate der allgemeinen Formel IX



wobei

40

R²¹ bis R²⁴

ein aromatischer Rest mit 6 bis 20 C-Atomen, bevorzugt ein Phenylrest, welcher mit Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen bevorzugt Methyl, substituiert sein kann,

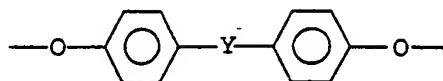
45

R²⁵ ein zweiwertiger Phenolrest, bevorzugt

32



5



10

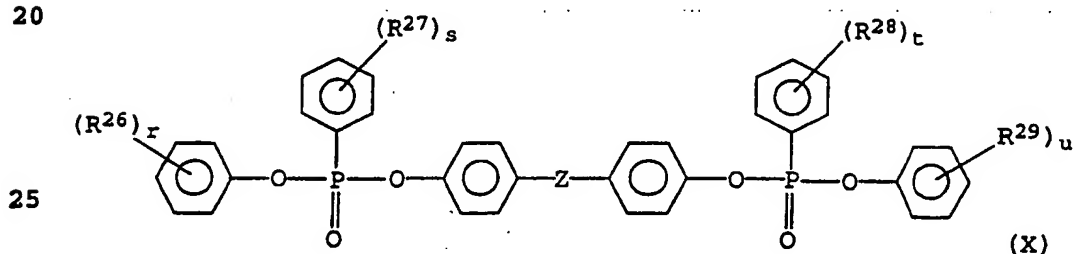
mit Y $-\text{CH}_2-$, $\text{C}=\text{O}$, S, SO_2 , $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, vorzugsweise $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$

15

und q ein Durchschnittswert zwischen 0,1 und 100, bevorzugt 0,5 bis 50, insbesondere 0,8 bis 10 und ganz besonders 1 bis 5 bedeuten.

Besonders bevorzugt ist die Phosphorverbindung der allgemeinen Formel X

20



25

mit

30 R^{26} , R^{27} , R^{28} , R^{29}

unabhängig voneinander Wasserstoffatom, C_1 - bis C_6 -Alkyl,

Z

wie der zuvor definierte Rest Y

35 r, s, t, u unabhängig voneinander 1, 2, 3, 4 oder 5, wobei 1 und die Parastellung des entsprechenden Restes zum Phosphor bevorzugt ist.

Die im Handel erhältlichen RDP-Produkte unter den Warenzeichen
40 Fyroflex®-RDP (Akzo Nobel) sowie CR 733-S (Daihachi) sind bedingt durch das Herstellungsverfahren Gemische aus ca. 85 % RDP mit ca. 2,5 % Triphenylphosphat sowie ca. 12,5 % oligomeren Anteilen, in denen der Oligomerisierungsgrad meist kleiner 10 beträgt.

45

Des weiteren können auch cyclische Phosphate als Phosphorverbindungen eingesetzt werden. Besonders geeignet ist hierbei Diphenylpentaerythritdiphosphat und Phenylneopentylphosphat.

- 5 Außer den oben angeführten niedermolekularen Phosphorverbindungen kommen noch oligomere und polymere Phosphorverbindungen in Frage.

Solche polymeren, vorzugsweise halogenfreien organischen Phosphorverbindungen mit Phosphor in der Polymerkette entstehen
10 beispielsweise bei der Herstellung von pentacyclischen, ungesättigten Phosphorindihalogeniden, wie es beispielsweise in der DE-A 2036173 beschrieben ist. Das Molekulargewicht gemessen durch Dampfdruckosmometrie in Dimethyl-formamid, der Polyphospholinoxide soll im Bereich von 500 bis 7.000, vorzugsweise
15 im Bereich von 700 bis 2.000 liegen. Der Phosphor besitzt hierbei die Oxidationsstufe -1.

Ferner können anorganische Koordinationspolymere von
Aryl (Alkyl)-phosphinsäuren wie z.B. Poly-b-natrium(I)-methyl-
20 phenylphosphinat als Phosphorverbindungen eingesetzt werden. Ihre Herstellung wird in DE-A 3140520 angegeben. Der Phosphor besitzt die Oxidationszahl +1.

Weiterhin können solche, vorzugsweise halogenfreien, polymeren
25 Phosphorverbindungen durch die Reaktion eines Phosphonsäurechlorids, wie z.B. Phenyl-, Methyl-, Propyl-, Styryl- und Vinylphosphonsäuredichlorid mit bifunktionellen Phenolen, wie z.B. Hydrochinon, Resorcin, 2,3,5-Trimethylhydrochinon, Bisphenol-, Tetramethylbisphenol-A entstehen.

30 Weitere, vorzugsweise halogenfreie, polymere Phosphorverbindungen, die in den erfindungsgemäßen Formmassen enthalten sein können, werden durch Reaktion von Phosphoroxidtrichlorid oder Phosphorsäureesterdichloriden mit einem Gemisch aus mono-,
35 bi- und trifunktionellen Phenolen und anderen Hydroxylgruppen tragenden Verbindungen hergestellt (vgl. Houben-Weyl-Müller, Thieme-Verlag Stuttgart, Organische Phosphorverbindungen Teil II (1963)). Ferner können polymere Phosphonate durch Umesterungsreaktionen von Phosphonsäureestern mit bifunktionellen Phenolen
40 (vgl. DE-A 2925208) oder durch Reaktionen von Phosphonsäureestern mit Diaminen oder Diaminen oder Hydraziden (vgl. US-PS 4403075) hergestellt werden. In Frage kommt aber auch das anorganische Poly(ammoniumphosphat).

34

Es können auch oligomere Pentaerythritphosphite, -phosphate und -phosphonate gemäß EP-B 8486, z.B. Mobil Antiblazea 19 (eingetragenes Warenzeichen der Firma Mobil Oil) als Phosphorverbindungen verwendet werden.

5

Weiterhin ist eine erfindungsgemäße Komponente B) bevorzugt, die über einen Zeitraum von 1 bis 100, bevorzugt 2 bis 50 und besonders bevorzugt 10 bis 30 Tagen ab dem Zeitpunkt des in Kontaktbringens der Phosphorverbindung mit der Stabilisatorverbindung um maximal 20, bevorzugt maximal 15 und besonders bevorzugt maximal 5 % von der Säurezahl im Zeitpunkt des in Kontaktbringens abweicht.

Die Phosphorverbindung und die Stabilisatorverbindung sowie gegebenenfalls andere üblicherweise dazu zu gebende Hilfs- und Zusatzstoffe können nach allen dem Fachmann allgemein bekannten Verfahren miteinander in Kontakt gebracht werden. Jedoch hat sich das Mischen in Tanks mit bewegten Mischern oder das Mischen der beispielsweise durch ein Fallrohr bewegten Zusammensetzung über einen statischen Mischer bewährt.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung der Komponente B werden bevorzugt zur Erhöhung der Lagerstabilität oder zur Verringerung der Metallkorrosionsneigung von Phosphorverbindungen verwendet.

25

Üblicherweise wird die Lagerstabilität über die Abweichung der Säurezahl über die Lagerdauer der entsprechenden Zusammensetzung bestimmt.

Als Lagerstabilität ist bevorzugt, daß die Säurezahl über einen Zeitraum von 5 Tagen, bevorzugt 2 Wochen und besonders bevorzugt einem Monat um maximal 10, bevorzugt maximal 5 und besonders bevorzugt maximal 1 % von der Säurezahl zu Beginn des vorgenannten Zeitraums abweicht.

35

Die Stärke der Metallkorrosionsneigung ergibt sich aus dem Vergleich der vor Korrosion einer entsprechenden Verbindung mit oder ohne Stabilisatorverbindung bei ansonsten gleichen Bedingungen über einen gleichen Zeitraum.

40

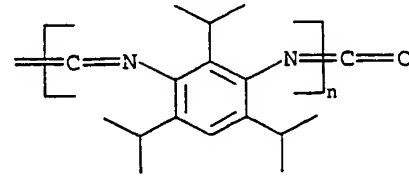
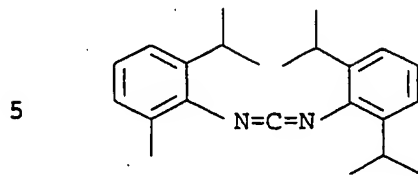
Besonders bevorzugte Stabilisatorverbindungen beinhalten mindestens eine der folgenden anhand ihrer Strukturformeln dargestellten Verbindungen:

45

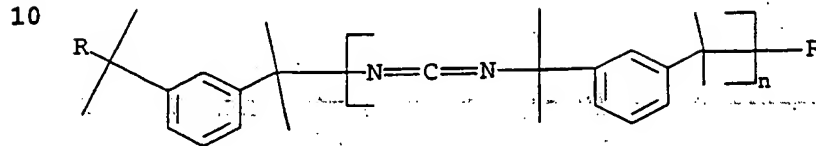
35

Stabaxol® 1 (Rhein Chemie GmbH)

Stabaxol® p (Rhein Chemie GmbH)



Elastostab® (Elastogran GmbH)



15

n von 1 bis 100

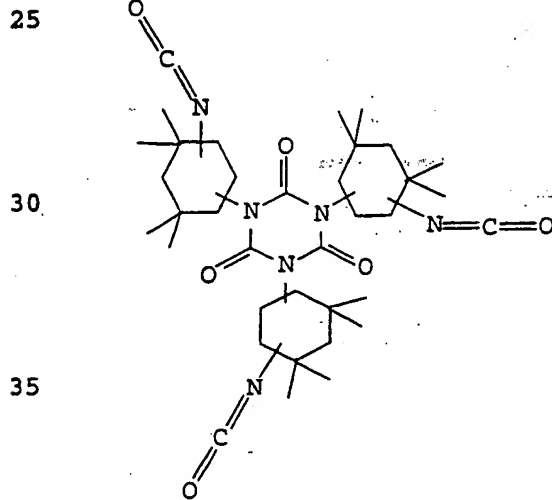
mit R=NHCOOR', R'=Methylpolyetherglycol, R'=Ethanol

R=NCO oder Umsetzungsprodukt

20

Carbodiimidfreie Isocyanurate:

Vestanat® 1890/100 (Hüls AG)

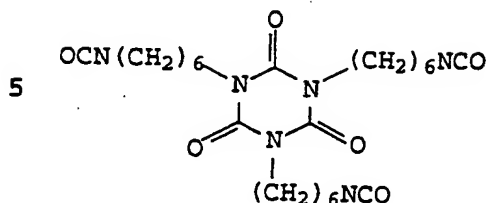


40

45

36

Basonat® H/100 (BASF AG)

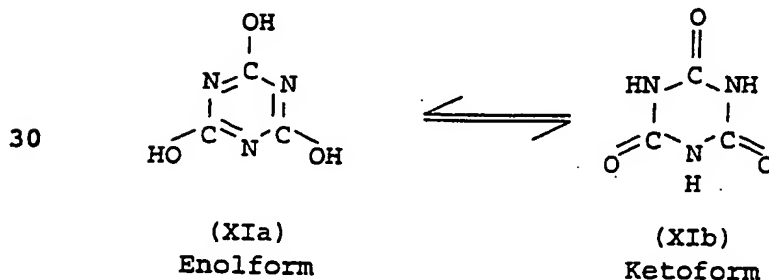
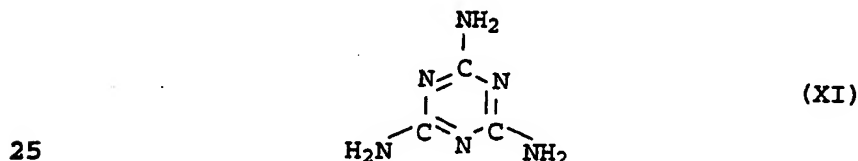


10 Als Komponente C) können die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen 0 bis 40, vorzugsweise 1 bis 30, bevorzugt 1 bis 20, und insbesondere 5 bis 15 Gew.-% eines Flammenschutzmittels, verschieden von b₁) enthalten. Bevorzugte Flammenschutzmittel sind für die Kombination mit b₂), insbesondere Stickstoffverbindungen.

15

Das gemäß der Erfindung (Komponente C) bevorzugt geeignete Melamincyanurat ist ein Reaktionsprodukt aus vorzugsweise äquimolaren Mengen von Melamin (Formel XI) und Cyanursäure bzw. Isocyanursäure (Formeln XIa und XIb)

20



35

Man erhält es z.B. durch Umsetzung von wäßrigen Lösungen der Ausgangsverbindungen bei 90 bis 100°C. Das im Handel erhältliche Produkt ist ein weißes Pulver mit einer mittleren Korngröße d₅₀ von 1,5 - 7 µm.

40

Weitere geeignete Verbindungen (oft auch als Salze oder Addukte bezeichnet) sind Melaminborat, -oxalat, -phosphat prim., -phosphat sec. und -pyrophosphat sec., Neopentylglycolborsäuremelamin sowie polymeres Melaminphosphat (CAS-Nr 56386-64-2).

45

Geeignete Guanidinsalze sind

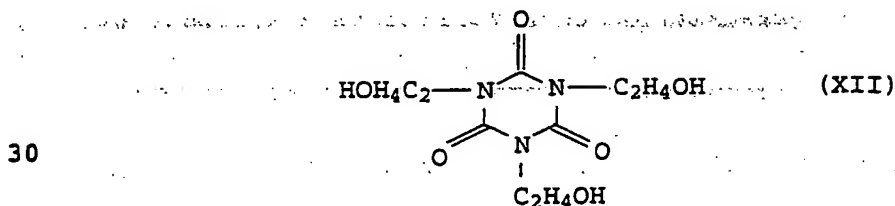
37

	CAS-Nr.
G-carbonat	593-85-1
G-cyanurat prim.	70285-19-7
G-phosphat prim.	5423-22-3
5 G-phosphat sec.	5423-23-4
G-sulfat prim.	646-34-4
G-sulfat sec.	594-14-9
Pentaerythritborsäureguanidin	N.A.
Neopentylglycolborsäureguanidin	N.A.
10 Harnstoffphosphat grün	4861-19-2
Harnstoffcyanurat	57517-11-0
Ammelin	645-92-1
Ammelid	645-93-2
Melem	1502-47-2
15 Melon	32518-77-7

Unter Verbindungen im Sinne der vorliegenden Erfindung sollen sowohl z.B. Benzoguanamin selbst und dessen Addukte bzw. Salze als auch die am Stickstoff substituierten Derivate und dessen Addukte 20 bzw. Salze verstanden werden.

Weiterhin geeignet sind Ammoniumpolyphosphat $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$ mit n ca. 200 bis 1000 bevorzugt 600 bis 800, und Tris(hydroxyethyl)isocyanurat (THEIC) der Formel XII

25



30

oder dessen Umsetzungsprodukte mit aromatischen Carbonsäuren 35 $\text{Ar}(\text{COOH})_m$, welche gegebenenfalls in Mischung miteinander vorliegen können, wobei Ar ein ein-, zwei- oder dreikerniges aromatisches Sechsringsystem bedeutet und m 2, 3 oder 4 ist.

Geeignete Carbonsäuren sind beispielsweise Phthalsäure, Isoph- 40 thalsäure, Terephthalsäure, 1,3,5-Benzoltricarbonsäure, 1,2,4-Benzoltricarbonsäure, Pyromellithsäure, Mellophansäure, Prehnitsäure, 1-Naphthoesäure, 2-Naphthoesäure, Naphthalindicarbonsäuren und Anthracencarbonsäuren.

45

38

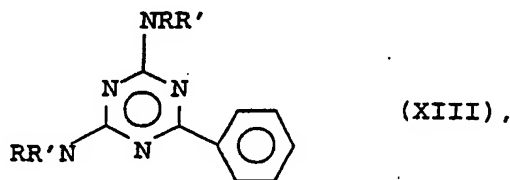
Die Herstellung erfolgt durch Umsetzung des Tris(hydroxyethyl)isocyanurats mit den Säuren, ihren Alkylestern oder ihren Halogeniden gemäß den Verfahren der EP-A 584 567.

- 5 Derartige Umsetzungsprodukte stellen ein Gemisch von monomeren und oligomeren Estern dar, welche auch vernetzt sein können. Der Oligomerisierungsgrad beträgt üblicherweise 2 bis ca. 100, vorzugsweise 2 bis 20. Bevorzugt werden Mischungen von THEIC und/oder dessen Umsetzungsprodukte mit phosphorhaltigen Stickstoffverbindungen, insbesondere $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$ oder Melaminpyrophosphat oder polymeres Melaminphosphat eingesetzt. Das Mischungsverhältnis z.B. von $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$ zu THEIC beträgt vorzugsweise 90 bis 50 zu 10 bis 50, insbesondere 80 bis 50 zu 50 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Mischung derartiger Komponenten B).

15

Weiterhin geeignet sind Benzoguanamin-Verbindungen der Formel XIII

20

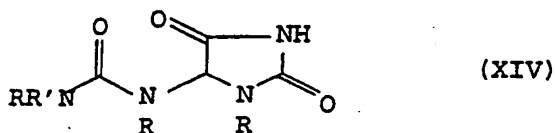


25

in der R,R' geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 10 C-Atomen, bevorzugt Wasserstoff bedeutet und insbesondere deren Addukte mit Phosphorsäure, Borsäure und/oder Pyrophosphorsäure.

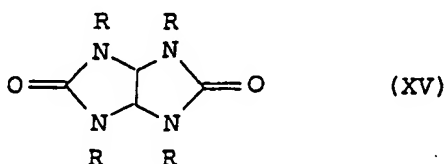
- 30 Bevorzugt sind ferner Allantoin-Verbindungen der Formel XIV

35



wobei R,R' die in Formel XIII angegebene Bedeutung haben sowie deren Salze mit Phosphorsäure, Borsäure und/oder Pyrophosphorsäure sowie Glycolurile der Formel XV oder dessen Salze mit den o.g. Säuren

45



39

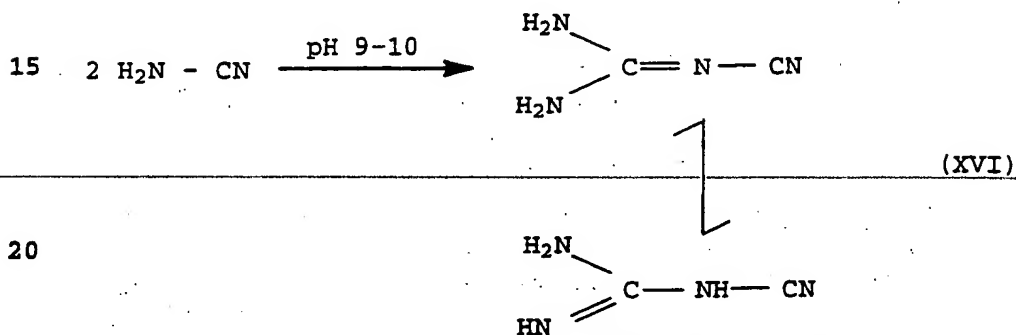
in der R die in Formel XIII genannte Bedeutung hat.

Geeignete Produkte sind im Handel oder gemäß DE-A 196 14 424 erhältlich.

5

Das gemäß der Erfindung verwendbare Cyanguanidin (Formel XVI) erhält man z.B. durch Umsetzung von Kalkstickstoff (Calciumcyanamid) mit Kohlensäure, wobei das entstehende Cyanamid bei pH 9 bis 10 zu Cyanguanidin dimerisiert.

10



25 Das im Handel erhältliche Produkt ist ein weißes Pulver mit einem Schmelzpunkt von 209°C bis 211°C.

Als Komponente D) können die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 70, insbesondere bis zu 50 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe enthalten.
30 ten.

Als Komponente D) können die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 5, vorzugsweise 0,05 bis 3 und insbesondere 0,1 bis 2 Gew.-% mindestens eines Esters oder Amids gesättigter oder ungesättigter
35 aliphatischer Carbonsäuren mit 10 bis 40, bevorzugt 16 bis 22 C-Atomen mit aliphatischen gesättigten Alkoholen oder Aminen mit 2 bis 40, vorzugsweise 2 bis 6 C-Atomen enthalten.

Die Carbonsäuren können 1- oder 2-wertig sein. Als Beispiele seien
40 en Pelargonsäure, Palmitinsäure, Laurinsäure, Margarinsäure, Docandisäure, Behensäure und besonders bevorzugt Stearinsäure, Caprinsäure sowie Montansäure (Mischung von Fettsäuren mit 30 bis 40 C-Atomen) genannt.

45

40

Die aliphatischen Alkohole können 1- bis 4-wertig sein. Beispiele für Alkohole sind n-Butanol, n-Octanol, Stearylalkohol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Neopentylglykol, Pentaerythrit, wobei Glycerin und Pentaerythrit bevorzugt sind.

5

Die aliphatischen Amine können 1- bis 3-wertig sein. Beispiele hierfür sind Stearylamin, Ethylendiamin, Propylendiamin, Hexamethylendiamin, Di(6-Aminohexyl)amin, wobei Ethylendiamin und Hexamethylendiamin besonders bevorzugt sind. Bevorzugte Ester oder

10 Amide sind entsprechend Glycerindistearat, Glycerintristearat, Ethylendiamindistearat, Glycerinmonopalmitat, Glycerintrilaurat, Glycerinmonobehenat und Pentaerythrittristearat.

Es können auch Mischungen verschiedener Ester oder Amide oder
15 Ester mit Amiden in Kombination eingesetzt werden, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist.

Übliche Zusatzstoffe D) sind beispielsweise in Mengen bis zu 40, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-% kautschukelastische Polymerisate
20 (oft auch als Schlagzähmodifizier, Elastomere oder Kautschuke bezeichnet), welche verschieden von Komponente A) sind.

Ganz allgemein handelt es sich dabei um Copolymerisate die bevorzugt aus mindestens zwei der folgenden Monomeren aufgebaut sind:
25 Ethylen, Propylen, Butadien, Isobuten, Isopren, Chloropren, Vinylacetat, Styrol, Acrylnitril und Acryl- bzw. Methacrylsäure-ester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente.

Derartige Polymere werden z.B. in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 14/1 (Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961).
30 Seiten 392 bis 406 und in der Monographie von C.B. Bucknall, "Toughened Plastics" (Applied Science Publishers, London, 1977) beschrieben.

35 Im folgenden werden einige bevorzugte Arten solcher Elastomere vorgestellt.

Bevorzugte Arten von solchen Elastomeren sind die sog. Ethylen-Propylen (EPM) bzw. Ethylen-Propylen-Dien-(EPDM)-Kautschuke.

40

EPM-Kautschuke haben im allgemeinen praktisch keine Doppelbindungen mehr, während EPDM-Kautschuke 1 bis 20 Doppelbindungen/100 C-Atome aufweisen können.

45 Als Dien-Monomere für EPDM-Kautschuke seien beispielsweise konjugierte Diene wie Isopren und Butadien, nicht-konjugierte Diene mit 5 bis 25 C-Atomen wie Penta-1,4-dien, Hexa-1,4-dien, He-

41

xa-1,5-dien, 2,5-Dimethylhexa-1,5-dien und Octa-1,4-dien, cyclische Diene wie Cyclopentadien, Cyclohexadiene, Cyclooctadiene und Dicyclopentadien sowie Alkenylnorbornene wie 5-Ethyliden-2-norbornen, 5-Butyliden-2-norbornen, 2-Methallyl-5-norbornen, 2-Iso-
5 propenyl-5-norbornen und Tricyclodiene wie 3-Methyl-tri-
cyclo(5.2.1.0.2.6)-3,8-decadien oder deren Mischungen genannt. Bevorzugt werden Hexa-1,5-dien, 5-Ethylidennorbornen und Dicyclopentadien. Der Diengehalt der EPDM-Kautschuke beträgt vorzugsweise 0,5 bis 50, insbesondere 1 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Ge-
10 samtgewicht des Kautschuks.

EPM- bzw. EPDM-Kautschuke können vorzugsweise auch mit reaktiven Carbonsäuren oder deren Derivaten gepfropft sein. Hier seien z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure und deren Derivate, z.B. Glyci-
15 dyl(meth)acrylat, sowie Maleinsäureanhydrid genannt.

Eine weitere Gruppe bevorzugter Kautschuke sind Copolymere des Ethylens mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder den Estern dieser Säuren. Zusätzlich können die Kautschuke noch Di-
20 carbonsäuren wie Maleinsäure und Fumarsäure oder Derivate dieser Säuren, z.B. Ester und Anhydride, und/oder Epoxy-Gruppen enthaltende Monomere enthalten. Diese Dicarbonsäurederivate bzw. Epoxygruppen-enthaltende Monomere werden vorzugsweise durch Zugabe von
25 gemeinen Formeln I oder II oder III oder IV zum Monomerengemisch in den Kautschuk eingebaut

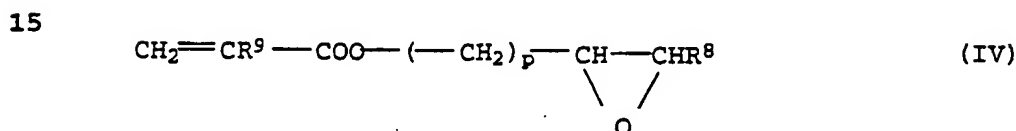
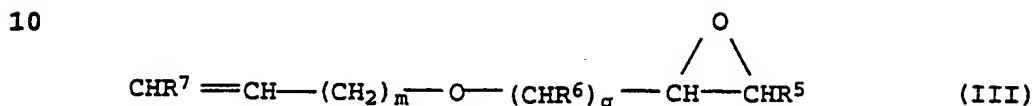
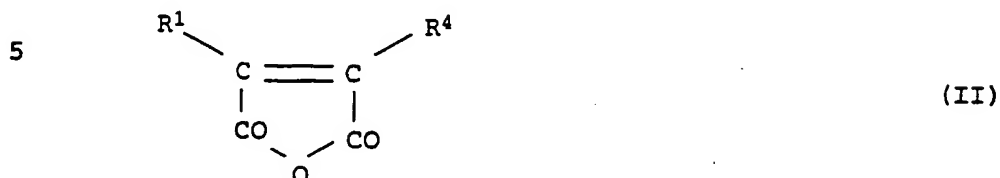
30

35

40

45

42



20 wobei R^1 bis R^9 Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen darstellen und m eine ganze Zahl von 0 bis 20, g eine ganze Zahl von 0 bis 10 und p eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist.

Vorzugsweise bedeuten die Reste R^1 bis R^9 Wasserstoff, wobei m für
25 0 oder 1 und g für 1 steht. Die entsprechenden Verbindungen sind Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid, Allylglycidylether und Vinylglycidylether.

Bevorzugte Verbindungen der Formeln I, II und IV sind Maleinsäure,
30 re, Maleinsäureanhydrid und Epoxygruppen-enthaltende Ester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, wie Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat und die Ester mit tertiären Alkoholen, wie t-Butylacrylat. Letztere weisen zwar keine freien Carboxylgruppen auf, kommen in ihrem Verhalten aber den freien Säuren nahe und
35 werden deshalb als Monomere mit latenten Carboxylgruppen bezeichnet.

Vorteilhaft bestehen die Copolymeren aus 50 bis 98 Gew.-% Ethylen,
0,1 bis 20 Gew.-% Epoxygruppen enthaltenden Monomeren und/
40 oder Methacrylsäure und/oder Säureanhydridgruppen enthaltenden Monomeren sowie der restlichen Menge an (Meth)acrylsäureestern.

Besonders bevorzugt sind Copolymerisate aus

45 50 bis 98, insbesondere 55 bis 95 Gew.-% Ethylen,

43

0,1 bis 40, insbesondere 0,3 bis 20 Gew.-% Glycidylacrylat und/oder Glycidylmethacrylat, (Meth)acrylsäure und/oder Maleinsäureanhydrid, und

5 1 bis 45, insbesondere 10 bis 40 Gew.-% n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat.

Weitere bevorzugte Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure sind die Methyl-, Ethyl-, Propyl- und i- bzw. t-Butylester.

10

Daneben können auch Vinylester und Vinylether als Comonomere eingesetzt werden.

Die vorstehend beschriebenen Ethylencopolymeren können nach an
15 sich bekannten Verfahren hergestellt werden, vorzugsweise durch statistische Copolymerisation unter hohem Druck und erhöhter Temperatur. Entsprechende Verfahren sind allgemein bekannt.

Bevorzugte Elastomere sind auch Emulsionspolymerisate, deren Her-
20 stellung z.B. bei Blackley in der Monographie "Emulsion Polymerization" beschrieben wird. Die verwendbaren Emulgatoren und Katalystoren sind an sich bekannt.

Grundsätzlich können homogen aufgebaute Elastomere oder aber sol-
25 che mit einem Schalen Aufbau eingesetzt werden. Der schalenartige Aufbau wird durch die Zugabereihenfolge der einzelnen Monomeren bestimmt; auch die Morphologie der Polymeren wird von dieser Zugabereihenfolge beeinflusst.

30 Nur stellvertretend seien hier als Monomere für die Herstellung des Kautschukteils der Elastomeren Acrylate wie z.B. n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, entsprechende Methacrylate, Butadien und Isopren sowie deren Mischungen genannt. Diese Monomeren können mit weiteren Monomeren wie z.B. Styrol, Acrylnitril, Vinyle-
35 thern und weiteren Acrylaten oder Methacrylaten wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, Ethylacrylat und Propylacrylat copolymerisiert werden.

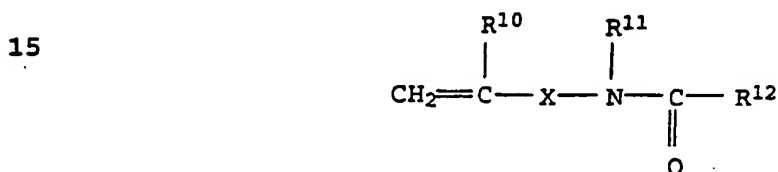
Die Weich- oder Kautschukphase (mit einer Glasübergangstemperatur
40 von unter 0°C) der Elastomeren kann den Kern, die äußere Hülle oder eine mittlere Schale (bei Elastomeren mit mehr als zweischaligem Aufbau) darstellen; bei mehrschaligen Elastomeren können auch mehrere Schalen aus einer Kautschukphase bestehen.

45 Sind neben der Kautschukphase noch eine oder mehrere Hartkomponenten (mit Glasübergangstemperaturen von mehr als 20°C) am Aufbau des Elastomeren beteiligt, so werden diese im allgemeinen durch

44

Polymerisation von Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, Acrylsäureestern und Methacrylsäureestern wie Methylacrylat, Ethylacrylat und Methylmethacrylat als Hauptmonomeren hergestellt. Daneben können auch hier geringere Anteile an weiteren Comonomeren eingesetzt werden.

In einigen Fällen hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, Emulsionspolymerisate einzusetzen, die an der Oberfläche reaktive Gruppen aufweisen. Derartige Gruppen sind z.B. Epoxy-, Carboxyl-, latente Carboxyl-, Amino- oder Amidgruppen sowie funktionelle Gruppen, die durch Mitverwendung von Monomeren der allgemeinen Formel



eingeführt werden können,

wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben können:

R^{10} Wasserstoff oder eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe,

R^{11} Wasserstoff, eine C_1 - bis C_8 -Alkylgruppe oder eine Arylgruppe, insbesondere Phenyl,

R^{12} Wasserstoff, eine C_1 - bis C_{10} -Alkyl-, eine C_6 - bis C_{12} -Arylgruppe oder $-\text{OR}^{13}$

R^{13} eine C_1 - bis C_8 -Alkyl- oder C_6 - bis C_{12} -Arylgruppe, die gegebenenfalls mit O- oder N-haltigen Gruppen substituiert sein können,

X eine chemische Bindung, eine C_1 - bis C_{10} -Alkylen- oder C_6 - C_{12} -Arylengruppe oder



Y O-Z oder NH-Z und

Z eine C_1 - bis C_{10} -Alkylen- oder C_6 - bis C_{12} -Arylengruppe.

Auch die in der EP-A 208 187 beschriebenen Pfropfmonomeren sind zur Einführung reaktiver Gruppen an der Oberfläche geeignet.

Als weitere Beispiele seien noch Acrylamid, Methacrylamid und 5 substituierte Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure wie (N-t-Butylamino)-ethylmethacrylat, (N,N-Dimethylamino)ethylacrylat, (N,N-Dimethylamino)-methyacrylat und (N,N-Diethylamino)ethylacrylat genannt.

10 Weiterhin können die Teilchen der Kautschukphase auch vernetzt sein. Als Vernetzer wirkende Monomere sind beispielsweise Buta-1,3-dien, Divinylbenzol, Diallylphthalat und Dihydrodicyclopentadienylacrylat sowie die in der EP-A 50 265 beschriebenen Verbindungen.

15 Ferner können auch sogenannten pfropfvernetzende Monomere (graft-linking monomers) verwendet werden, d.h. Monomere mit zwei oder mehr polymerisierbaren Doppelbindungen, die bei der Polymerisation mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten reagieren. Vorzugsweise 20 se werden solche Verbindungen verwendet, in denen mindestens eine reaktive Gruppe mit etwa gleicher Geschwindigkeit wie die übrigen Monomeren polymerisiert, während die andere reaktive Gruppe (oder reaktive Gruppen) z.B. deutlich langsamer polymerisiert (polymerisieren). Die unterschiedlichen Polymerisationsgeschwin- 25 digkeiten bringen einen bestimmten Anteil an ungesättigten Doppelbindungen im Kautschuk mit sich. Wird anschließend auf einen solchen Kautschuk eine weitere Phase aufgepfropft, so reagieren die im Kautschuk vorhandenen Doppelbindungen zumindest teilweise mit den Pfropfmonomeren unter Ausbildung von chemischen Bindun- 30 gen, d.h. die aufgepfropfte Phase ist zumindest teilweise über chemische Bindungen mit der Pfropfgrundlage verknüpft.

Beispiele für solche pfropfvernetzende Monomere sind Allylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere Allylester von ethylenisch un- 35 gesättigten Carbonsäuren wie Allylacrylat, Allylmethacrylat, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Diallylitaconat oder die entsprechenden Monoallylverbindungen dieser Dicarbonsäuren. Daneben gibt es eine Vielzahl weiterer geeigneter pfropfvernetzender Monomere; für nähere Einzelheiten sei hier beispielsweise auf die US- 40 PS 4 148 846 verwiesen.

Im allgemeinen beträgt der Anteil dieser vernetzenden Monomeren an dem schlagzäh modifizierenden Polymer bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 3 Gew.-%, bezogen auf das schlagzäh mo- 45 difizierende Polymere.

46

Nachfolgend seien einige bevorzugte Emulsionspolymerisate aufgeführt. Zunächst sind hier Pfropfpolymerisate mit einem Kern und mindestens einer äußeren Schale zu nennen, die folgenden Aufbau haben:

5

	Typ	Monomere für den Kern	Monomere für die Hülle
10	I	Buta-1,3-dien, Isopren, n-Butylacrylat, Ethylhexylacrylat oder deren Mischungen	Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat
	II	wie I aber unter Mitverwendung von Vernetzern	wie I
15	III	wie I oder II	n-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methylacrylat, Buta-1,3-dien, Isopren, Ethylhexylacrylat
20	IV	wie I oder II	wie I oder III aber unter Mitverwendung von Monomeren mit reaktiven Gruppen wie hierin beschrieben
25	V	Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat oder deren Mischungen	erste Hülle aus Monomeren wie unter I und II für den Kern beschrieben zweite Hülle wie unter I oder IV für die Hülle beschrieben

Anstelle von Pfropfpolymerisaten mit einem mehrschaligen Aufbau können auch homogene, d.h. einschalige Elastomere aus Buta-1,3-dien, Isopren und n-Butylacrylat oder deren Copolymeren eingesetzt werden. Auch diese Produkte können durch Mitverwendung von vernetzenden Monomeren oder Monomeren mit reaktiven Gruppen hergestellt werden.

Beispiele für bevorzugte Emulsionspolymerisate sind n-Butylacrylat/(Meth)acrylsäure-Copolymere, n-Butylacrylat/Glycidylacrylat- oder n-Butylacrylat/Glycidylmethacrylat-Copolymere, Pfropfpolymerisate mit einem inneren Kern aus n-Butylacrylat oder auf Butadienbasis und einer äußeren Hülle aus den vorstehend genannten Copolymeren und Copolymere von Ethylen mit Comonomeren, die reaktive Gruppen liefern.

Die beschriebenen Elastomere können auch nach anderen üblichen Verfahren, z.B. durch Suspensionspolymerisation, hergestellt werden.

45

Siliconkautschuke, wie in der DE-A 37 25 576, der EP-A 235 690, der DE-A 38 00 603 und der EP-A 319 290 beschrieben, sind ebenfalls bevorzugt.

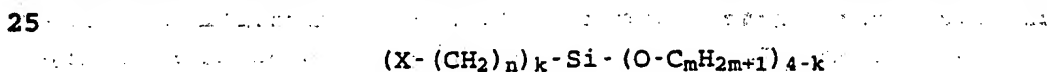
- 5 Selbstverständlich können auch Mischungen der vorstehend aufgeführten Kautschuktypen eingesetzt werden.

Als faser- oder teilchenförmige Füllstoffe seien Kohlenstofffasern, Glasfasern, Glaskugeln; amorphe Kieselsäure, Asbest, 10 Calciumsilicat, Calciummetasilicat, Magnesiumcarbonat, Kaolin, Kreide, gepulverter Quarz, Glimmer, Bariumsulfat und Feldspat genannt, die in Mengen bis zu 50 Gew.-%, insbesondere 1 bis 40 %, insbesondere 20 bis 35 Gew.-% eingesetzt werden.

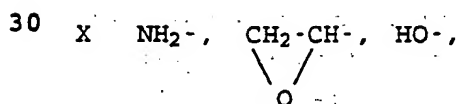
- 15 Als bevorzugte faserförmige Füllstoffe seien Kohlenstofffasern, Aramid-Fasern und Kaliumtitanat-Fasern genannt, wobei Glasfasern als E-Glas besonders bevorzugt sind. Diese können als Rovings oder Schnittglas in den handelsüblichen Formen eingesetzt werden.

- 20 Die faserförmigen Füllstoffe können zur besseren Verträglichkeit mit dem Thermoplasten mit einer Silanverbindung oberflächlich vorbehandelt sein.

Geeignete Silanverbindungen sind solche der allgemeinen Formel



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:



n eine ganze Zahl von 2 bis 10, bevorzugt 3 bis 4

35 m eine ganze Zahl von 1 bis 5, bevorzugt 1 bis 2

k eine ganze Zahl von 1 bis 3, bevorzugt 1

Bevorzugte Silanverbindungen sind Aminopropyltrimethoxysilan, Aminobutyltrimethoxysilan, Aminopropyltriethoxysilan, Aminobutyl- 40 triethoxysilan sowie die entsprechenden Silane, welche als Substituent X eine Glycidylgruppe enthalten.

Die Silanverbindungen werden im allgemeinen in Mengen von 0,05 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 und insbesondere 0,8 bis 1 Gew.-% 45 (bezogen auf D) zur Oberflächenbeschichtung eingesetzt.

Geeignet sind auch nadelförmige mineralische Füllstoffe.

Unter nadelförmigen mineralischen Füllstoffen wird im Sinne der Erfindung ein mineralischer Füllstoff mit stark ausgeprägtem nadelförmigen Charakter verstanden. Als Beispiel sei nadelförmiger Wollastonit genannt. Vorzugsweise weist das Mineral ein L/D- (Länge Durchmesser)-Verhältnis von 8 : 1 bis 35 : 1, bevorzugt von 8 : 1 bis 11 : 1 auf. Der mineralische Füllstoff kann gegebenenfalls mit den vorstehend genannten Silanverbindungen vorbehandelt sein; die Vorbehandlung ist jedoch nicht unbedingt erforderlich.

Als weitere Füllstoffe seien Kaolin, calciniertes Kaolin, Wollastonit, Talkum und Kreide genannt.

15

Als Komponente D) können die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen übliche Verarbeitungshilfsmittel wie Stabilisatoren, Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärmezersetzung und Zersetzung durch ultraviolettes Licht, Gleit- und Entformungsmittel, Farbmittel wie Farbstoffe und Pigmente, Keimbildungsmittel, Weichmacher usw. enthalten.

Als Beispiele für Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren sind sterisch gehinderte Phenole und/oder Phosphite, Hydrochinone, aromatische sekundäre Amine wie Diphenylamine, verschiedene substituierte Vertreter dieser Gruppen und deren Mischungen in Konzentrationen bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der thermoplastischen Formmassen genannt.

Als UV-Stabilisatoren, die im allgemeinen in Mengen bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse, verwendet werden, seien verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone genannt.

Es können anorganische Pigmente, wie Titandioxid, Ultramarinblau, Eisenoxid und Ruß, weiterhin organische Pigmente, wie Phthalocyanine, Chinacridone, Perylene sowie Farbstoffe, wie Nigrosin und Anthrachinone als Farbmittel zugesetzt werden.

Als Keimbildungsmittel können Natriumphenylphosphinat, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid sowie bevorzugt Talkum eingesetzt werden.

Weitere Gleit- und Entformungsmittel, welche üblicherweise in Mengen bis zu 1 Gew.-% eingesetzt werden, sind bevorzugt langkettige Fettsäuren (z.B. Stearinsäure oder Behensäure), deren Salze (z.B. Ca- oder Zn-Stearat) oder Montanwachse (Mischungen aus geradkettigen, gesättigten Carbonsäuren mit Kettenlängen von

28 bis 32 C-Atomen) sowie niedermolekulare Polyethylen- bzw. Polypropylenwachse.

Als Beispiele für Weichmacher seien Phthalsäuredioctylester, 5 Phthalsäuredibenzylester, Phthalsäurebutylbenzylester, Kohlenwasserstofföle, N-(n-Butyl)benzolsulfonamid genannt.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können noch 0 bis 2 Gew.-% fluorhaltige Ethylenpolymerisate enthalten. Hierbei handelt es sich um Polymerisate des Ethylens mit einem Fluorgehalt von 55 bis 76 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 76 Gew.-%.

Beispiele hierfür sind Polytetrafluorethylen (PTFE), Tetrafluorethylen-hexafluorpropylen-Copolymere oder Tetrafluorethylen-Copolymerisate mit kleineren Anteilen (in der Regel bis zu 50 Gew.-%) copolymerisierbarer ethylenisch ungesättigter Monomere. Diese werden z.B. von Schildknecht in "Vinyl and Related Polymers", Wiley-Verlag, 1952, Seite 484 bis 494 und von Wall in "Fluoropolymers" (Wiley-Interscience, 1972) beschrieben.

20

Diese fluorhaltigen Ethylenpolymerisate liegen homogen verteilt in den Formmassen vor und weisen bevorzugt eine Teilchengröße d_{50} (Zahlenmittelwert) im Bereich von 0,05 bis 10 μm , insbesondere von 0,1 bis 5 μm auf. Diese geringen Teilchengrößen lassen sich besonders bevorzugt durch Verwendung von wäßrigen Dispersionen von fluorhaltigen Ethylenpolymerisaten und deren Einarbeitung in eine Polyesterschmelze erzielen.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, in dem man die Ausgangskomponenten in üblichen Mischvorrichtungen wie Schneckenextrudern, Brabender-Mühlen oder Banbury-Mühlen mischt und anschließend extrudiert. Nach der Extrusion kann das Extrudat abgekühlt und zerkleinert werden. Es können auch einzelne Komponenten vorgemischt werden und dann die restlichen Ausgangsstoffe einzeln und/oder ebenfalls gemischt hinzugegeben werden. Die Mischtemperaturen liegen in der Regel bei 230 bis 290°C.

Nach einer bevorzugten Arbeitsweise können die Komponenten B) bis 40 D) mit einem Polyesterpräpolymeren oder Polyamidpräpolymeren gemischt, konfektioniert und granuliert werden. Das erhaltene Granulat wird in fester Phase anschließend unter Inertgas kontinuierlich oder diskontinuierlich bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes der Komponente A) bis zur gewünschten Viskosität 45 kondensiert.

50

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen zeichnen sich durch gute mechanische Eigenschaften und gute Flammseigenschaften aus. Die Verarbeitung erfolgt weitestgehend ohne Veränderung der Polymermatrix und der Formbelag sowie Metallkorrosionsneigung werden stark reduziert. Insbesondere zeigen derartige Formkörper eine verbesserte Stabilität gegenüber trockener Wärme bzw. Hitze. Sie eignen sich zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern, insbesondere für Anwendungen im Elektro- und Elektronikbereich. Diese Anwendungen sind insbesondere Lam-
 5 pteile wie Lampenfassungen und -halterungen, Stecker und Steckerleisten, Spulenkörper, Gehäuse für Kondensatoren oder Schaltschütze sowie Sicherungsschalter, Relaisgehäuse und Reflektoren.
 10

Beispiele

15

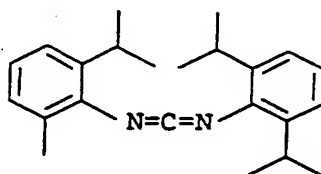
Komponente A/1: Polybutylenterephthalat mit einer Viskositätszahl (VZ) von 130 ml/g (Ultradur®B 4520 der BASF AG), VZ gemessen in 0,5 %iger Lösung aus Phenol/o-Dichlorbenzol (1:1 Mischung) bei 25°C
 20 gemäß ISO 1628

Komponente A/2: Polyethylenterephthalat mit einer VZ von 97 ml/g

Komponente b₁) Resorcinol-bis-(diphenylphosphat)
 25 (CR 733-S der Firma Daihachi)

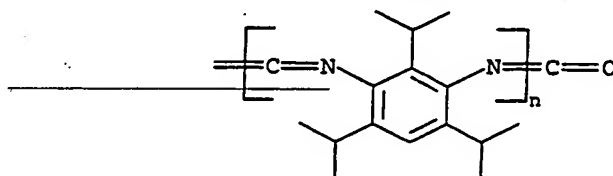
Komponente b₂₁) Stabaxol® 1 (Rhein Chemie GmbH)

30



35 Komponente b₂₂) Stabaxol® p (Rhein Chemie GmbH)

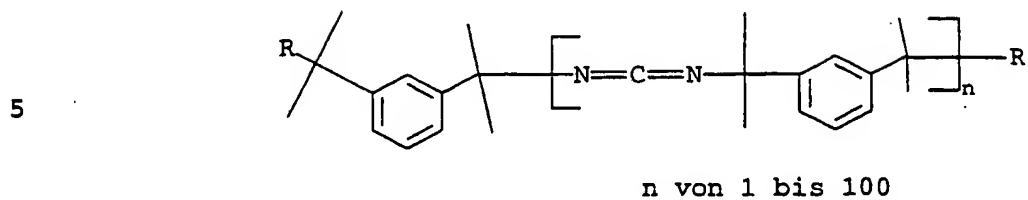
40



45

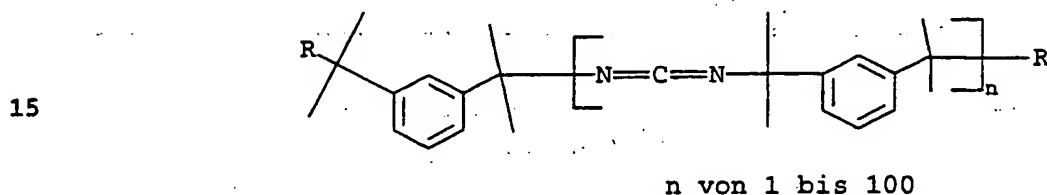
51

Komponente b₂₃) Elastostab® (Elastogran GmbH)

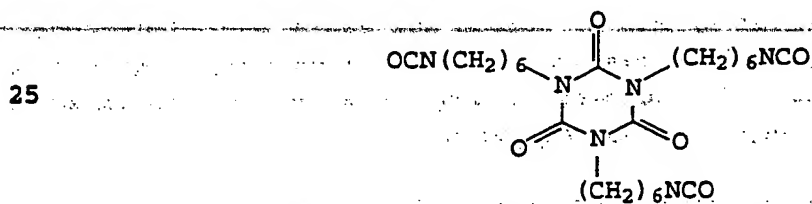


mit $R = \text{NHCOOR}'$, $R' = \text{Methylpolyetherglycol}$,

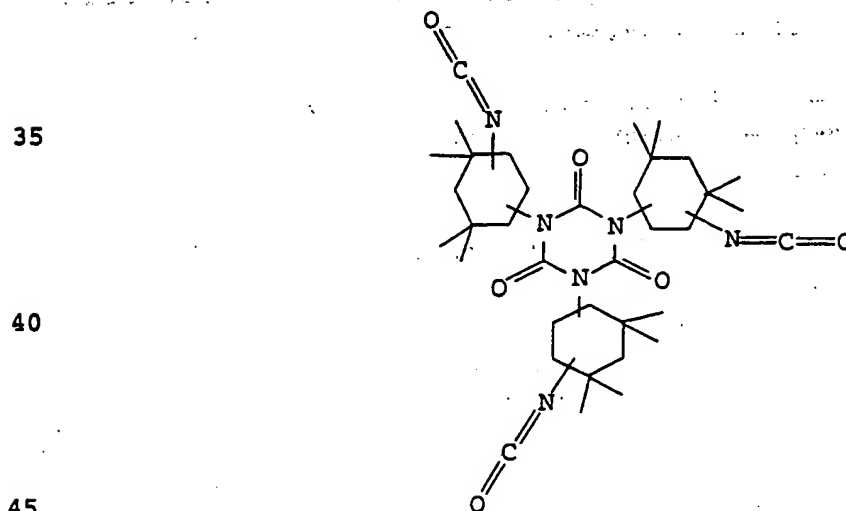
Komponente b₂₄) Elastostab® (Elastogran GmbH)


$$R=NCO$$

Komponente b₂₅) Basonat® H/100 (BASF AG)



Komponente b₂₆) Vestanat® 1890/100 (Hüls AG)

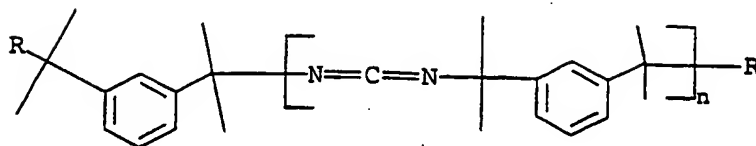


52

Komponente b₂₇)

Elastostab® (Elastogran GmbH)

5



n von 1 bis 100

mit R=NHCOOR', R'=Ethanol

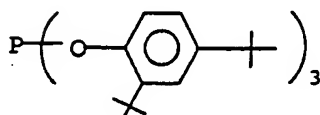
10

Komponente C): Melamincyanurat

Komponente D/2: 1:1 Mischung aus Irgafos® 168 und Pentaerithryl-tetrakis-(3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat (Irganox® 1010) (Ciba Spezialitätenchemie AG)

15

20



Irgafos® 168

Die Komponenten A) bis D) wurden auf einem Zweischnellenextruder bei 250 bis 260°C abgemischt und in ein Wasserbad extrudiert. Nach Granulierung und Trocknung wurden auf einer Spritzgußmaschine Prüfkörper gespritzt und geprüft.

Die Prüfung der Stabilität bei erhöhten Gebrauchstemperaturen wurde wie folgt durchgeführt: Es wurden Formteile (Plättchen 60x60x2 mm, ca. 11 g) gespritzt. Jeweils ein Formteil wurde auf der Analysenwaage abgewogen und in einer Aluminiumschale im Umluftofen auf die angegebene Temperatur aufgeheizt.

Nach der jeweiligen Lagerzeit (0/10/20 Tage bei 130°C) wurden an den unter Vakuum abgekühlten Proben die Schlagzähigkeit a_k gemäß ISO 75 1eU bestimmt.

Granulat wurde ebenfalls unter vorstehenden Bedingungen (0/10/20 Tage bei 130°C) gelagert und die VZ jeweils bestimmt gemäß ISO 1628.

Beurteilung der Verfärbung nach 30 Tagen bei 130°C visuell durch Vergleich mit dem Ausgangsmaterial

- 45 -- = deutliche Braunfärbung
 - = leichte Braunfärbung
 + = schwache Verfärbung (gerade noch tolerierbar)

53

++ = nahezu gleiche Farbe wie Ausgangsmaterial

Cu-Korrosion: Lagerung einer Kupferplatte im direktem Kontakt mit Granulat und visuelle Beurteilung der Belagsbildung.

5

stark: deutlich schwarz...

leicht: vereinzelt dunkle Punkte auf der Cu-Platte feststellbar.

Die Zusammensetzung der Formmassen und die Ergebnisse der 10 Messungen sind der Tabelle zu entnehmen.

15

20

25

30

35

40

45

Beispiel	1	2	3	4	5	6	7	V8	V9
A/1 [Gew.-%]	32	32	32	32	32	32	32,5	34	33,6
A/2 [Gew.-%]	16	16	16	16	16	16	16	16	16
b ₁)	10	10	10	10	10	10	10	10	10
b ₂)	2 b ₂₁	2 b ₂₂	2 b ₂₃	2 b ₂₄	2 b ₂₅	2 b ₂₆	2 b ₂₇	-	-
C	10	10	10	10	10	10	10	10	10
D/1	30	30	30	30	30	30	30	30	30
D/2									0,4
VZ (0) [ml/g]	99	121	92	105	n.g.	n.g.	103	100	109
VZ (10) [ml/g]	96	160	93	123	n.g.	n.g.	120	89	103
VZ (20) [ml/g]	81	161	91	119	n.g.	n.g.	113	74	67
a _k (0) [kJ/m ²]	n.g.	53	n.g.	48	59	59	49	49	55
a _k (10) [kJ/m ²]	n.g.	55	n.g.	47	55	55	55	34	29
a _k (20) [kJ/m ²]	n.g.	55	n.g.	43	55	53	55	13	14
Verfärb: (30)	-	..	-	++	+	++	++
Cu-Kor. (20)	leicht	leicht	leicht	leicht	leicht	leicht	leicht	stark	stark

n.g. = nicht gemessen

V = zum Vergleich

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen enthaltend

5

A) 10 bis 99 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polymeren

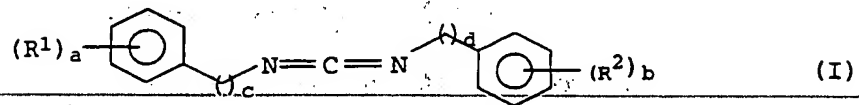
10

B) 1 bis 50 Gew.-% einer Mischung aus

b₁) mindestens einer Phosphorverbindung und

b₂) mindestens einer Stabilisatorverbindung der allgemeinen Formeln I bis IV

15



20

wobei

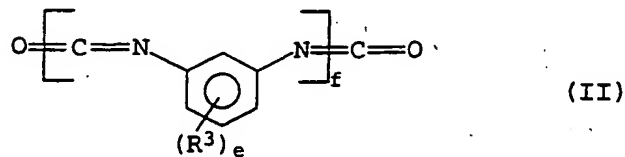
R¹, R² unabhängig voneinander einen Wasserstoff-, C₁- bis C₁₀-Alkyl-, C₆- bis C₁₂-Aryl-, C₇- bis C₁₃-Aralkyl-, C₇- bis C₁₃-Alkylarylrest,

25

a, b unabhängig voneinander 1 bis 5,

c, d unabhängig voneinander 0 bis 10;

30



35

wobei

R³ einen Wasserstoff-, C₁- bis C₁₀-Alkyl-, C₆- bis C₁₂-Aryl-, C₇- bis C₁₃-Aralkyl-, C₇- bis C₁₃-Alkylarylrest,

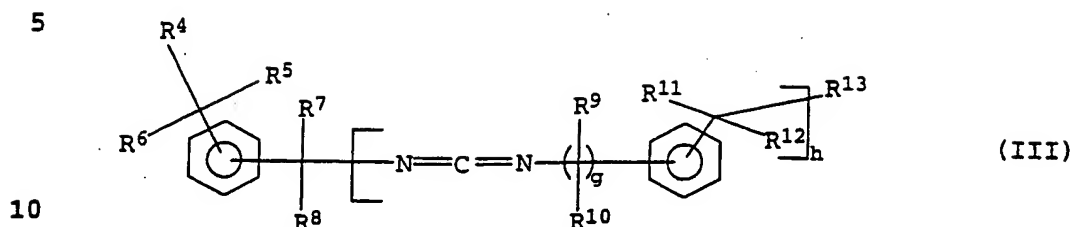
40

45

56

e 1 bis 4,

f 1 bis 100;



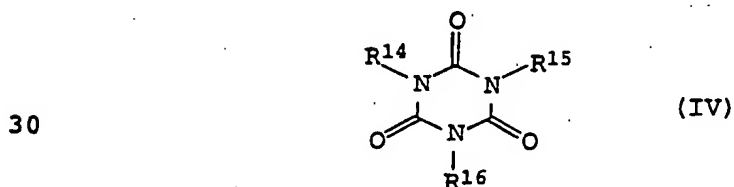
wobei

15 R^4, R^{13} unabhängig voneinander NCO oder NHCOOR' , wobei R' ein Alkylpolyetherglycol oder ein Alkohol mit 1 bis 20 C-Atomen bedeutet,

20 $R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}$ unabhängig voneinander einen Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl-, C_6 - bis C_{12} -Aryl-, C_7 - bis C_{13} -Aralkyl-, C_7 - bis C_{13} -Alkylarylrest,

g 0 bis 5

25 h 1 bis 100;

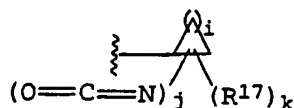


wobei

35

R^{14}, R^{15}, R^{16} unabhängig voneinander einen Wasserstoffrest oder

40



45

wobei R^{17} einen Wasserstoff-, C_1 - bis C_{10} -Alkyl-, C_6 - bis C_{12} -Aryl-, C_7 - bis C_{13} -Aralkyl-, C_7 - bis C_{13} -Alkylarylrest,

oder

 $(CH_2)_1-N=C=O$, wobei 1 1 bis 20,

5 i 2 bis 8,

j 1 bis i-k,

10 k 0 bis i-j, wobei $j + k \leq i$, oder mindestens zwei davon

bedeuten,

15 C) 0 bis 40 Gew.-% eines Flammschutzmittels, verschieden von b_1)

D) 0 bis 70 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe, wobei die Gewichtsprozentage der Komponenten A) bis D) stets 100 % ergeben.

20

2. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, enthaltend bezogen auf 100 % B)

 b_1) 50 bis 99,99 Gew.-%

25

 b_2) 0,01 bis 50 Gew.-%

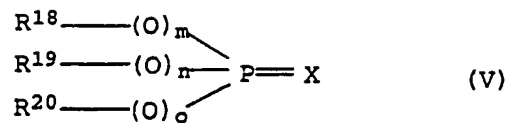
30 3. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 oder 2, in denen die Komponente A) ausgewählt ist aus der Gruppe der Polyester, Polyamide, Polyphenylenether, vinylaromatische Polymerer, thermoplastischer Polyurethane oder deren Mischungen.

35 4. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3, enthaltend als Komponente A) mindestens ein Polyalkylentherephthalat mit 3 bis 10 C-Atomen im Alkoholteil, welches, bezogen auf 100 Gew.-% A), bis zu 50 Gew.-% Polyethylentherephthalat enthalten kann.

40 5. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei die Phosphorverbindung b_1) die allgemeine Formel V aufweist

45

58



5

wobei

 $\text{R}^{18}, \text{R}^{19}, \text{R}^{20}$

10

unabhängig voneinander einen Alkyl-, Alkylaryl-, Arylalkyl- oder Cycloalkylrest mit 7 bis 40 Kohlenstoffatomen,

X ein Schwefel- oder Sauerstoffatom,

15

m, n, o unabhängig voneinander 0 oder 1

bedeuten.

6. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei die Phosphorverbindung ausgewählt ist aus der Gruppe Triphenylphosphinoxid, Triphenylphosphinsulfid, Triphenylphosphat, Resorcinol-bis (diphenylphosphat) oder Triphenylphosphin oder deren Mischungen.

25 7. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 6, enthaltend eine Stickstoffverbindung als weiteres Flammschutzmittel C).

30 8. Verwendung von thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern.

9. Formkörper, erhältlich aus den thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 7.

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/EP 00/03810

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08K5/00 C08L79/00 //(C08K5/00,5:29,5:49,5:3492)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08K C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 323 045 A (FORD MOTOR CO ; FORD WERKE AG (DE); FORD FRANCE (FR)) 5 July 1989 (1989-07-05) claims 1,2,4; example 3	1-3,5,8,9
X	DE 24 28 251 A (DU PONT) 16 January 1975 (1975-01-16) page 25, paragraph 3 -page 27, paragraph 3 claims 1,14,18; examples 1,12,14,21,22	1-5
X	EP 0 193 793 A (HOECHST AG) 10 September 1986 (1986-09-10) page 2, line 35 -page 3, line 2; claims 1,8	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 August 2000

Date of mailing of the international search report

10/08/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Engel, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. J. Application No
PCT/EP 00/03810

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 09, 30 September 1997 (1997-09-30) -& JP 09 124908 A (TEIJIN LTD), 13 May 1997 (1997-05-13) page 5; table 2 ----	1-3
X	EP 0 321 126 A (FORD MOTOR CO ; FORD WERKE AG (DE); FORD FRANCE (FR)) 21 June 1989 (1989-06-21) claims 1,2,5,7; example 4 ----	1-3,8,9
X	WO 91 19760 A (RAYCHEM CORP) 26 December 1991 (1991-12-26) example 1 ----	1-4,7-9
A	EP 0 609 698 A (BAYER AG) 10 August 1994 (1994-08-10) claims; examples ----	1,3
A	EP 0 019 349 A (MONSANTO CO) 26 November 1980 (1980-11-26) page 4, line 14 - line 15; claims -----	1,3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Jonal Application No

PCT/EP 00/03810

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0323045	A	05-07-1989	AU 2750288 A	29-06-1989
DE 2428251	A	16-01-1975	US 3909333 A	30-09-1975
			CA 1040783 A	17-10-1978
			FR 2233369 A	10-01-1975
			IT 1019654 B	30-11-1977
			JP 50028551 A	24-03-1975
EP 0193793	A	10-09-1986	DE 3507562 A	04-09-1986
			AT 64145 T	15-06-1991
			AU 578143 B	13-10-1988
			AU 5433686 A	11-09-1986
			BR 8600912 A	11-11-1986
			CA 1281147 A	05-03-1991
			DE 3679573 D	11-07-1991
			ES 552637 D	01-10-1987
			ES 8708145 A	01-12-1987
			JP 61204250 A	10-09-1986
			US 4772642 A	20-09-1988
			ZA 8601552 A	26-11-1986
JP 09124908	A	13-05-1997	NONE	
EP 0321126	A	21-06-1989	AU 2684688 A	22-06-1989
			DE 3888486 D	21-04-1994
			DE 3888486 T	23-06-1994
WO 9119760	A	26-12-1991	CA 2085343 A	15-12-1992
			US 5248713 A	28-09-1993
			AT 164609 T	15-04-1998
			EP 0535166 A	07-04-1993
			ES 2116296 T	16-07-1998
EP 0609698	A	10-08-1994	DE 4302697 A	04-08-1994
			CA 2114347 A	02-08-1994
			DE 59402950 D	10-07-1997
			ES 2104195 T	01-10-1997
			JP 6256288 A	13-09-1994
			US 5354888 A	11-10-1994
EP 0019349	A	26-11-1980	US 4222932 A	16-09-1980
			CA 1135042 A	09-11-1982
			DE 3064471 D	08-09-1983
			JP 55131046 A	11-10-1980

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/03810

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C08K5/00 C08L79/00 //(C08K5/00, 5:29, 5:49, 5:3492)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08K C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 323 045 A (FORD MOTOR CO ; FORD WERKE AG (DE); FORD FRANCE (FR)) 5. Juli 1989 (1989-07-05) Ansprüche 1,2,4; Beispiel 3	1-3, 5, 8, 9
X	DE 24 28 251 A (DU PONT) 16. Januar 1975 (1975-01-16) Seite 25, Absatz 3 - Seite 27, Absatz 3 Ansprüche 1, 14, 18; Beispiele 1, 12, 14, 21, 22	1-5
X	EP 0 193 793 A (HOECHST AG) 10. September 1986 (1986-09-10) Seite 2, Zeile 35 - Seite 3, Zeile 2; Ansprüche 1, 8	1-3
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. August 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

10/08/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Engel, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. donales Aktenzeichen

PCT/EP 00/03810

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 09, 30. September 1997 (1997-09-30) -& JP 09 124908 A (TEIJIN LTD), 13. Mai 1997 (1997-05-13) Seite 5; Tabelle 2	1-3
X	EP 0 321 126 A (FORD MOTOR CO ;FORD WERKE AG (DE); FORD FRANCE (FR)) 21. Juni 1989 (1989-06-21) Ansprüche 1,2,5,7; Beispiel 4	1-3,8,9
X	WO 91 19760 A (RAYCHEM CORP) 26. Dezember 1991 (1991-12-26) Beispiel 1	1-4,7-9
A	EP 0 609 698 A (BAYER AG) 10. August 1994 (1994-08-10) Ansprüche; Beispiele	1,3
A	EP 0 019 349 A (MONSANTO CO) 26. November 1980 (1980-11-26) Seite 4, Zeile 14 - Zeile 15; Ansprüche	1,3

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/03810

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0323045 A	05-07-1989	AU 2750288 A	29-06-1989
DE 2428251 A	16-01-1975	US 3909333 A	30-09-1975
		CA 1040783 A	17-10-1978
		FR 2233369 A	10-01-1975
		IT 1019654 B	30-11-1977
		JP 50028551 A	24-03-1975
EP 0193793 A	10-09-1986	DE 3507562 A	04-09-1986
		AT 64145 T	15-06-1991
		AU 578143 B	13-10-1988
		AU 5433686 A	11-09-1986
		BR 8600912 A	11-11-1986
		CA 1281147 A	05-03-1991
		DE 3679573 D	11-07-1991
		ES 552637 D	01-10-1987
		ES 8708145 A	01-12-1987
		JP 61204250 A	10-09-1986
		US 4772642 A	20-09-1988
		ZA 8601552 A	26-11-1986
JP 09124908 A	13-05-1997	KEINE	
EP 0321126 A	21-06-1989	AU 2684688 A	22-06-1989
		DE 3888486 D	21-04-1994
		DE 3888486 T	23-06-1994
WO 9119760 A	26-12-1991	CA 2085343 A	15-12-1992
		US 5248713 A	28-09-1993
		AT 164609 T	15-04-1998
		EP 0535166 A	07-04-1993
		ES 2116296 T	16-07-1998
EP 0609698 A	10-08-1994	DE 4302697 A	04-08-1994
		CA 2114347 A	02-08-1994
		DE 59402950 D	10-07-1997
		ES 2104195 T	01-10-1997
		JP 6256288 A	13-09-1994
		US 5354888 A	11-10-1994
EP 0019349 A	26-11-1980	US 4222932 A	16-09-1980
		CA 1135042 A	09-11-1982
		DE 3064471 D	08-09-1983
		JP 55131046 A	11-10-1980

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.